

Mechanokémiai úton előállított egyfémes (Cu, Ni), kétfémes (Cu/Sn, Ni/Sn) és háromfémes (Cu/Ni/Sn) nanorészecskék szerkezetét befolyásoló tényezők és néhány katalitikus alkalmazásuk



Musza Katalin

PhD értekezés

Témavezető: Dr. Pálinkó István, egyetemi tanár
Környezettudományi Doktori Iskola

Szerves Kémiai Tanszék
Természettudományi és Informatikai Kar
Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2020

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	4
2.Irodalmi áttekintés.....	7
2.1 Egyfémű nanoszerkezetek.....	7
2.1.1 Általános jellemzés.....	7
2.1.2 Cu nanorészecskék.....	8
2.1.3 Ni nanorészecskék.....	9
2.2 Többfémű nanorészecskék.....	11
2.2.1 Általános jellemzés.....	11
2.3 A mechanokémia alkalmazása nanorészecskék előállítására.....	14
2.3.1 Az őrlés mechanizmusa.....	17
2.3.2 Az őrlési folyamatot befolyásoló tényezők.....	18
2.3.3 Az őrlést kísérő jelenségek.....	20
2.3.4 Adalékanyagok alkalmazása nanorészecskék mechanokémiai szintézisében.....	22
2.4 Fém nanoszerkezetek néhány felhasználása katalízisben.....	24
3. Célkitűzések.....	29
4. Kísérleti rész.....	30
4.1 A kísérleti munka során felhasznált anyagok.....	30
4.2 Berendezések és szintézismódszerek.....	31
4.2.1 A mechanokémiai kezelésekhez használt berendezés.....	31
4.2.2 Réz nanorészecskék előállítása.....	31
4.2.3 Nikkel nanorészecskék előállítása.....	32
4.2.4 Két- és háromfémű nanorészecskék előállítása.....	33
4.3 Szerkezetvizsgálati módszerek.....	34
4.3.1 Röntgendiffraktometria (XRD).....	34
4.3.2 Infravörös (IR) spektroszkópia.....	35
4.3.3 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM).....	35
4.3.4 Energiadiszipatív röntgenspektrométeres analízis (EDX).....	36
4.3.5 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM).....	36
4.3.6. Dinamikus fényszórásmérés (DLS).....	36

4.3.7 Fajlagos felület meghatározása.....	37
5. Eredmények és értékelésük.....	38
5.1 Rézpor őrlése szárazon és adalékanyagok jelenlétében – Cu/Cu ₂ O nanokatalizátor előállítása.....	38
5.2 Ni nanorészecskék előállítása mechanokémiaailag előkezelt Ni(OH) ₂ prekursorból és a kapott termékek katalitikus aktivitásának jellemzése.....	49
5.3 Kétfémes nanorészecskék előállítása különböző adalékanyagok jelenlétében.....	58
5.3.1 Cu/Sn nanorészecskék előállítása adalékanyagok jelenlétében és szerkezetüket befolyásoló tényezők.....	58
5.3.2 Ni/Sn nanorészecskék előállítása adalékanyagok jelenlétében és szerkezetüket befolyásoló tényezők.....	71
5.4 Néhány Cu/Ni/Sn háromfémes nanoszerkezet előállítása és szerkezete.....	77
6. Összefoglalás.....	85
7. Summary.....	89
8. Irodalomjegyzék.....	93
Köszönetnyilvánítás.....	102

1. Bevezetés

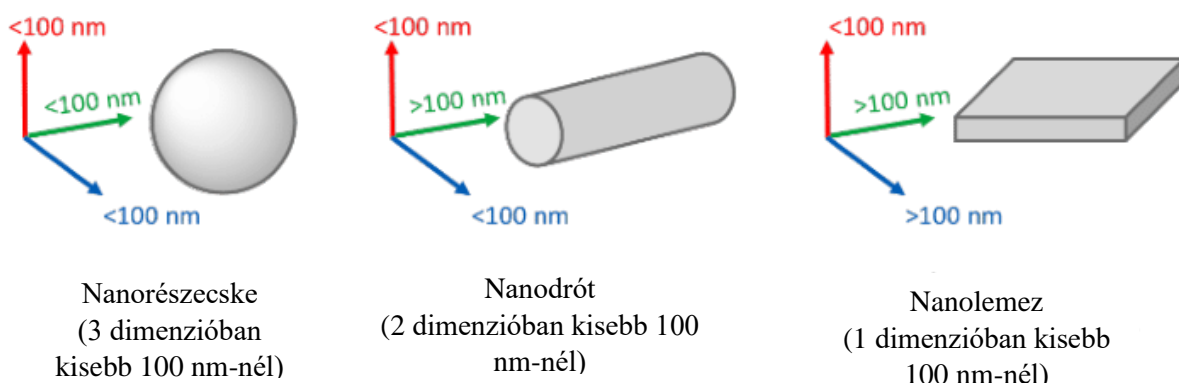
Richard Feynman 1959 december 29-én, az Amerikai Fizikai Társaság ülésén elhangzott „There's Plenty of Room at the Bottom” („Rengeteg hely van még odalent”) című, kivételesen nagy hatású előadása [1] új utat nyitott meg a tudományban. Feynman elsőként vetette fel, hogy a méretcsökkenés révén a nanotartományban lévő anyagok fizikai tulajdonságai módosulnak és ezáltal a tömbfázishoz képest eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezzel új tudományág keletkezett, a nanotechnológia. A nanotechnológia két szó, a *nanosz* (görög eredetű szó, jelentése törpe) és a technológia összeolvadásából jött létre. Magát a nanotechnológia elnevezést Norio Taniguchi (Tokyo-i Egyetem) használta először 1974-ben [2]. Megkezdődött tehát az építkezés kicsiben, elindultak a kutatások a „miniaturizálás” felé. A modern nanotechnológia korszaka azonban csak 1981-ben kezdődött, ugyanis Gerd Binnig és Heinrich Rohrer a zürichi IBM-nél ekkor fejlesztették ki az alagútmikroszkópot [3], amely képes volt láthatóvá tenni az egyes atomokat. Ezért a felfedezésért 1986-ban fizikai Nobel-díjat kaptak. A nanotechnológia a *National Nanotechnology Initiative* definíciója szerint a magába foglalja az 1-100 nm-es mérettartományba eső objektumokra irányuló kutatási és fejlesztési tevékenységet.

A nanoszerkezetekre és a nanorészecskékre többféle definíció is született. Az egyik, a mérnöki meghatározás szerint nanorészecskének azokat a képződményeket nevezzük, amelyek legalább egy dimenzióban 1 és 100 nm közötti kiterjedésűek. Az anyagtudományi megközelítés szerint azokat az anyagokat nevezzük nanorészecskének, amelyek a méretcsökkenésből adódóan lényegesen eltérő fizikai és kémiai tulajdonságokat mutatnak, mint ugyanaz az anyag tömbfázisú formájában.

A nanoszerkezetű anyagok számos szempont szerint csoportosíthatók. Ismerünk természetes és ember alkotta nanorészecskéket. Utóbbiak képződhetnek szándékosan és véletlenszerűen. Természetes eredetű nanoszerkezetű anyag a biogén magnetit, vagy a vastárolására alkalmas ferritin [4]. Az emberi tevékenység melléktermékeként véletlenszerűen is képződhetnek nanorészecskék, így pl. a dohányfüstben, amelyben nemrég mérgező nanorészecskék jelenlétét mutatták ki [5]. A nanorészecskék levegőbe kerülése szintén ismert a hegesztés, illetve alumíniumkohászat [6] vagy a nanoszerkezetű komponenseket tartalmazó termékek hulladékká válása során [7,8].

Tudományos szempontból azonban sokkal fontosabb a tervezetten előállított nanorészecskék világa, amelyekhez a legkülönböző alapanyagokat használhatjuk fel, pl. fémeket, fémoxidokat, félvezetőket, szenet, polimereket, stb. A tervezetten előállított

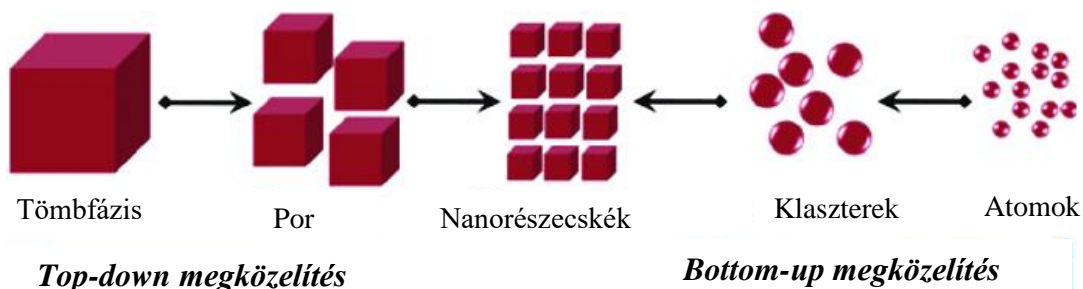
nanorészecskék a legváltozatosabb formában képesek előfordulni, lehetnek gömbök, drótok, szálak, tűk, csövek, héjak, gyűrűk, lemezek, stb. (1.1 ábra).



1.1 ábra A nanoszerkezetek csoportosítása térbeli kiterjedésük alapján [9].

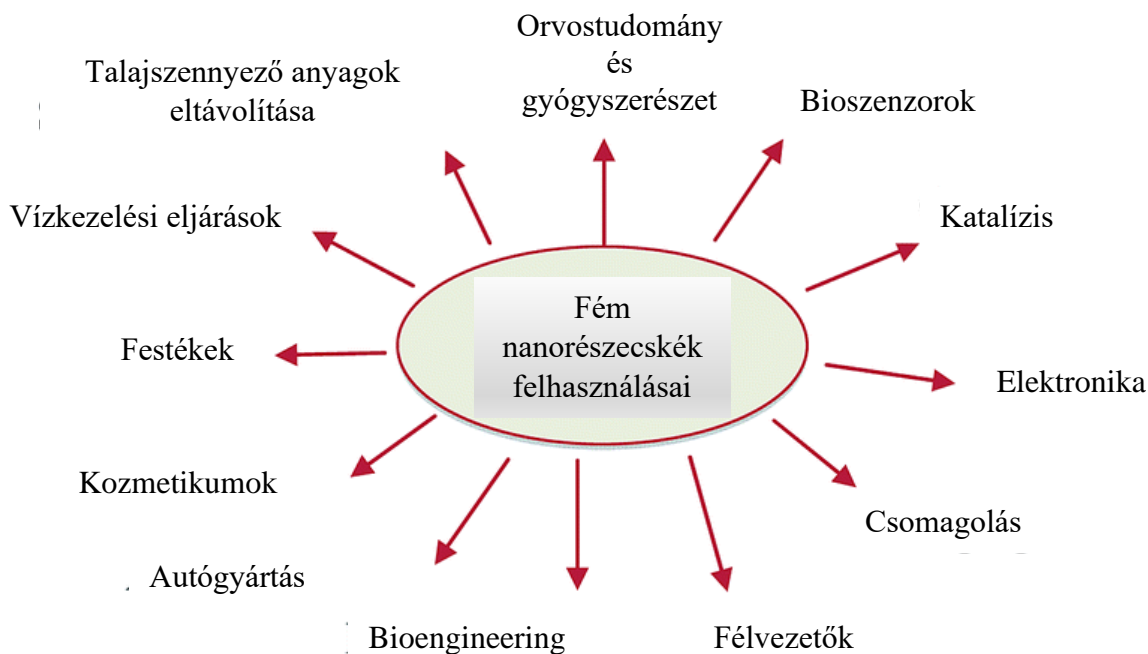
A lényeges különbség a természetes eredetű és a véletlenszerűen előállított valamint a tervszerűen szintetizált nanoszerkezetű anyagok között az, hogy utóbbinak, mind a méretét, mind az alakját, mind pedig az összetételét kontrollálni tudjuk.

A nanoszerkezetű anyagok legkülönlegesebb tulajdonságai kis méretüknek és nagy fajlagos felületüknek köszönhető. A megváltozott anyagi jellemzők abból adódnak, hogy a méretcsökkenésből adódóan arányaiban sokkal több atom kerül a részecskék felületére, amelynek következtében a részecskék felület/térfogat aránya jelentősen megnő. Az anyagi jellemzők megváltozásának oka a felületi és tömbfázisbeli alkotók (atomok, molekulák) eltérő kémiai reaktivitása. A nanoszerkezetű anyagok tulajdonságait a felületi tulajdonságok határozzák meg, az ott elhelyezkedő atomok pedig tulajdonságaikat tekintve sokkal közelebb állnak a szabad atomokhoz, mint a tömbi fázisban lévő atomok. A nanoméret hatásai megmutatkoznak az anyag optikai, elektromos, mechanikai, kémiai, fizikai-kémiai, termikus és mágneses tulajdonságaiban.



1.2 ábra A nanorészecskék előállítási lehetőségei [10].

A nanoszerkezetű anyagok tervezett előállítása elvben kétféle módon történhet. Ezek a *top-down* (fentről-lefelé) és a *bottom-up* (lentől-felfelé) közelítés. A *top-down* típusú előállítások esetében a nagyméretű, tömbi fázisú kiindulási anyagot valamilyen mechanikai, kémiai vagy fizikai módszer alkalmazásával (1.2 ábra) nanoméretű objektumokká alakítjuk át. A *bottom-up* stratégia alkalmazása során az atomi vagy molekuláris méretű komponenseket kémiai vagy fizikai reakciókkal illetve biológiai eljárásokkal nanoméretű részecskékké szervezzük. Jelenlegi ismereteink szerint a nanorészecskék ipari méretű előállítására leggyakrabban a *bottom-up* közelítést alkalmazzák [11]. A nanorészecskék ma már az élet szinte minden területén jelen vannak, nehéz lenne felsorolni vagy akár csak csoportosítani is lehetséges alkalmazásaikat (1.3 ábra).



1.3 ábra A nanorészecskék felhasználási lehetőségei [12].

A fém nanorészecskék egyik leggyakoribb alkalmazási területe a heterogén katalízis, ami a környezetkímélő technikák ígéretes útja, hiszen a katalizátor és a reakcióelegy külön fázisban található. Így a katalizátor egyszerűen visszanyerhető, és akár többször is felhasználható. De a heterogén katalízisre további megfontolások alapján is nagy várakozással figyel az egyre környezettudatosabbá váló közvélemény, mint pl. a fosszilis energiahordozók kiváltása, a globális felmelegedés kezelése, az üvegházhatást eredményező gázok kontrollja, és a sort még hosszan folytathatnánk.

2. Irodalmi áttekintés

Jelen PhD értekezés tárgya olyan nanorészecskék előállítása, szerkezetkutatása és bizonyos esetekben katalitikus alkalmazása, amelyeket vagy egyfajta fémből vagy két, illetve három elemi állapotú fém kombinációjával szintetizáltunk. Az elmúlt 60 évben és különös tekintettel a tudományág 90-es éveiben történő „berobbanását” követően, hatalmas mennyiségű publikáció látott napvilágot ezen a területen. Lehetetlen vállalkozás bemutatni az erre a területre vonatkozó irodalmi források teljes vertikumát, ezért az alábbi irodalmi áttekintés kereteiben csak azokat a területeket fogom kiemelni, amelyekkel a PhD értekezés elkészítése során végrehajtott kutatásaink kereteiben foglalkoztunk.

2.1 Egyfémű nanoszerkezetek

2.1.1 Általános jellemzés

Az elemi fémekből álló nanorészecskék előnyei – ahogyan azt már korábban is említettük – kis méretükből következnek. A felület/térfogat aránya jelentősen megnövekszik, a bennük lévő atomok számához képest a részecskék felületén nagyszámú atom található [13,14]. Ez többek között a felületi energia megváltozásához is vezet [15], és így a nanorészecskék reakcióképessége is megváltozik. A rendszer azonban a megnövekedett felületi energia következtében metastabilis, előállításuk egyik nehézségét is éppen ez okozza (pl. a felületi energia csökkentése érdekében a részecskék hajlamosak aggregációra, ennek eredményeként a méretük növekedése várható, illetve könnyebben oxidálódnak, mint a tömbi fázis, gyakran pirofórosak). A magas felület/térfogat arány mellett az élek és sarkok száma is megnövekszik a nanométeres tartományban, amelynek a katalízisben van kitüntetett szerepe.

Az említett tulajdonságok széleskörű alkalmazásokra adnak lehetőséget, a katalízisen [16] túl a különböző kompozitok [17], szenzorok előállításában [18], valamint a betegségek diagnosztizálásában és kezelésében [19-21] is.

Az egyfémű nanorészecskék előállítási módszerének kiválasztása igen komoly körültekintést igényel, ugyanis figyelembe kell venni azt, hogy a különböző kísérleti technikák jelentős mértékben befolyásolják a képződő nanoszerkezetek morfológiáját, vagyis szerkezetét és méretét, ezzel összefüggésben stabilitását valamint fizikai és kémiai tulajdonságait.

A fém nanorészecskék előállítási lehetőségeit alapvetően két nagy csoportra oszthatjuk. Az egyik az ún. *bottom-up* technika, amely során alulról-felfelé építkezünk, azaz

atomokból, molekulákból építjük fel a kívánt nanoszerkezeteket. Ezek lehetnek kémiai vagy biológiai eljárások, mint például a kémiai gőzleválasztás [22], a szol-gél módszer [23], a redukciós módszer [24-27], a hidrotermális módszer [28], a poliol technika [29,30], a mikroemulziós módszer [31]. Meg kell említeni a különböző biológiai módszereket is, amelyek során baktériumokat, algákat, különböző növényi kivonatokat alkalmaznak a szintézisek során [32,33].

A másik megközelítés, a *top-down*, azaz fentről-lefelé építkezés. Az ilyen típusú eljárásoknál a tömbi fázisból kiindulva, valamilyen aprítási módszerrel érjük el a nanométeres tartományt. Ilyen például a mechanikai őrlés [34-36], a lézerabláció [37], az inert gáz kondenzáció [38], a fizikai gőzleválasztás [39], a lézerpirolízis [40], a lángpirolízis [41].

Az általunk alkalmazott mechanokémiai módszert a 2.3 fejezetben fogom részletesen ismertetni.

2.1.2 Cu nanorészecskék

A fém nanorészecskék között nagy érdeklődésre tartanak számot a réz nanorészecskék, mert hasonló tulajdonságokkal rendelkeznek, mint az ezüst és az arany, viszont sokkal olcsóbbak és könnyebben beszerezhetők. Az előállításuk viszont sokkal nagyobb kihívást jelent a nemesfémekhez képest, mivel a réz nanorészecskék nagyon érzékenyek a levegő oxigéntartalmára. Szabad levegőn a réz nanorészecskék felületének oxidációja miatt szinte azonnal megindul azok aggregációja. Az alábbiakban néhány kiragadott, de tanulságos példát mutatunk be réz nanorészecskék tervezett előállítására és a sajátságait befolyásoló hatásokra.

Das és munkatársai [42] réz (II)-ionokat redukáltak etanollal és TEM felvételek alapján 11 nm átlagos átmérőjű, gömb alakú nanorészecskéket kaptak. Ezeket az eredményeket porröntgendiffraktometriás és UV-látható spektroszkópiás mérésekkel is alátámasztották. Singh és munkatársai [43] hidrazin-hidrátot alkalmaztak redukálószerként és tanulmányozták a polivinil-alkohol (PVA) és polivinil-pirrolidon (PVP), valamint a keményítő stabilizáló hatását. KISSZÖGÜ RÖNTGENSZÓRÁSSAL FIGYELTÉK MEG A RÉSZECSKÉK aggregációját, és meghatározták a részecskeméret eloszlást is. Megfigyelték, hogy nátrium-hidroxid adagolás hatására a PVP és PVA által stabilizált réz nanorészecskék fraktáldimenziója csökkent, míg a keményítővel stabilizált nanorészecskéké nőtt. Masala és munkatársai [44] fémorganikus rézvegyületekből indultak ki, és réz-alkoholát prekursor termikus bontásakor (300°C-on), hexadecil-amin oldószer alkalmazása mellett

monodiszperz, gömb alakú, 7,5 nm átmérőjű részecskék keletkeztek. Ugyanebben a munkában azt is megállapították, hogy trioktil-foszfín-oxid (TOPO) alkalmazásakor csak a kísérleti körülmények nagyon szigorú kontrollálása mellett tudtak monodiszperz nanoméretű részecskéket előállítani.

Xie és munkatársai [45] 10-15 nm átlagos átmérőjű réz nanorészecskéket kaptak fizikai és kémiai folyamatok kombinációjának alkalmazásával. A módszerük lényege az volt, hogy réz szubsztrátot sütöttek ki ívkiüléssel cetil-trimetil-ammónium-bromidot (CTAB) és aszkorbinsavat tartalmazó oldatban. 30-50 nm széles és 100 nm hosszú, orsó alakú részecskéket kaptak tiszta desztillált vízből, amelyek aggregálódásában a CTAB jelentős szerepet játszott.

Gou és munkatársai [46] folyadék fázisú szintézisről számoltak be, amely során monodiszperz réz(I)-oxid mikro- és nanokockák képződtek. A reakció során egy megfelelő réz(II)-sót nátrium-aszkorbáttal redukáltak, és egy felületaktív anyagot (CTAB) alkalmaztak stabilizátorként. A kockák mérete elsősorban a CTAB koncentrációjától függött és 200-450 nm mérettartományba estek. Pastoriza-Santos [47] egykristály réz nanorészecskéket állított elő különböző rézsókat hidrazinnal redukálva PVP jelenlétében. Megfigyelte, hogy a szintézis során nem volt szükség inert atmoszférára.

Számos irodalmi forrásban beszámolnak réz nanoszerkezetek őrléssel történő előállításáról is. Tiszta monolitikus rézporokat és rézalapú kompozitokat is szintetizáltak őrlési módszerrel [48-51]. Réz alapú kompozitokat nagyenergiájú golyós malmos őrléssel is előállítottak [52] és kimutatták, hogy a termékekben jelentős kristálytorzulások jelentek meg. A réz nanorészecskéket számos alkalmazási területen (pl. mikroelektronika) a nemesfémek alternatívájának tekintik. A réz és a rézötvözetek nanorészecskéit gyakran alkalmazzák katalizátorként magas felület/térfogat arányuk és a nemesfémeknél jóval kedvezőbb árfekvésük miatt [53-55].

2.1.3 Nikkel nanorészecskék

A nikkel nanorészecskék könnyen kezelhetők, környezetbarát tulajdonságokkal rendelkeznek, ugyanakkor nagy reakcióképességgel bírnak. Ezek a tulajdonságok széles körű felhasználási lehetőségeket biztosítanak a katalízisben, az elektronikában valamint az energetikában [56,57]. Ennek megfelelően számos kutatás foglalkozik a Ni nanorészecskék előállításával és jellemzésével. A szakirodalomban sok példa található egyfémes nikkel nanorészecskék előállítására.

Zhang és munkatársai [58] egy újszerű *top-down* módszert fejlesztettek ki, amely során egy 532 nm-es neodímium lézerrel etilén-glikolba (EG) mártott fémlemezeket sugároztak be. A kapott nanorészecskéket PVP-vel stabilizálták.

Sokkal gyakoribb az egyfémes nikkelt nanorészecskék előállítására a nedves kémiai módszerek alkalmazása, amelyek során a prekursor egy fémsó-oldat és a redukciót egy megfelelő stabilizáló vegyület jelenlétében hajtják végre, pl. Ayyappan és munkatársai [59] 8-45 nm-es nikkelt nanorészecskéket állítottak elő nikkelt-acetátból EG-ban. Ely és munkatársai [60] fémorganikus prekursorból kiindulva hidrogén atmoszférában diklórmétánban vagy anizolban PVP jelenlétében szintetizáltak nikkelt nanorészecskéket. A részecskék méretét, alakját és agglomerizációját a PVP lánchosszával tudták a legfinomabban befolyásolni.

Cordente és kollégái [61] nikkelt nanorudakat állítottak elő terahidrofuránban (THF). Az alak kontrollálására hexadecil-amint vagy TOPO-t alkalmaztak. Az amin specifikus megkötődése elősegítette a közel monodiszperz nanorudak képződését. Damle és munkatársa [62] egy új alacsony hőmérsékletű ötvözetképző módszert fejlesztettek ki, amelyben egy zsírsavat használtak az ionok becsomagolására (*ion-wrapping matrix*). Ha nikkelt- vagy réz-ionokat kötöttek meg egy 100°C-ra hevített sztearinsav filmben, a hőkezelés egy réz-nikkelt ötvözet képződéséhez vezetett.

Mikroemulziós módszer alkalmazása során a kezdetben képződő kolloid rendszer szolgál a fém nanorészecskék előállítására. Chen és munkatársai [63] víz-olaj (w/o) mikroemulziókból nikkelt nanorészecskéket állítottak elő víz, CTAB és n-hexanol reakcióelegyben. A redukálószer hidrazin volt és 73°C hőmérsékletet alkalmaztak. Sikeresen állítottak elő tiszta nikkelt kristályt laponcentrált köbös kristályszerkezettel. A nanorészecskék méretét a CTAB/n-hexanon aránnyal szabályozták. Chen és munkatársa [64] mikroemulziós módszerrel is előállított nikkelt nanorészecskéket. A legbiztosabb eredményeket w/o mikroemulzióval érték el, vizet, CTAB-ot tartalmazó n-hexanol közegben 73°C-on. A redukálószerként itt is hidrazint alkalmaztak, de a pH 13 volt. A nanorészecskék méretét a mikroemulzió összetételével változtatták 5,8-14,3 nm között. A hidrazin-NiCl₂ reaktáns arány szintén jelentős hatással volt a nanorészecskék méretére.

A fém Ni nanorészecskék előállításához a kémiai redukció az egyik legáltalánosabban alkalmazott módszer. Ennek során erős redukálószer alkalmaznak a nanorészecskék előállításához egy megfelelő oldószerben feloldott fémsóból. A nikkelt sók redukcióját gyakran hidrazinoldattal hajtják végre. Wu és munkatársai [65] is hidrazinos

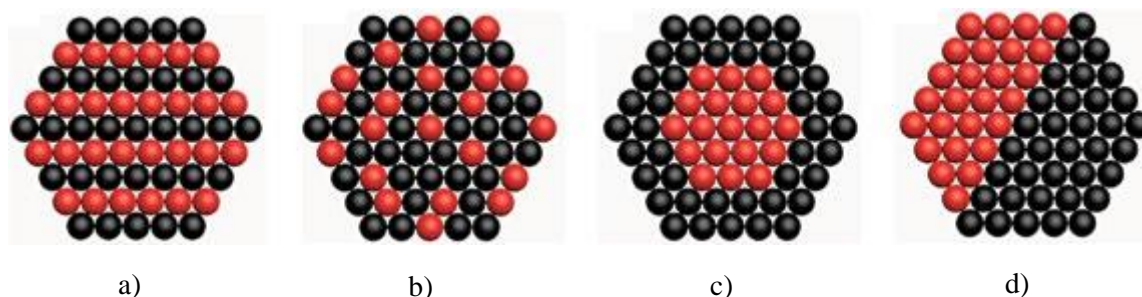
redukcióval állítottak elő nikkel nanorészecskéket, NiCl_2 -t redukáltak hidrazinnal szobahőmérsékleten, védőágens vagy inert atmoszféra alkalmazása nélkül.

2.2 Többfémes nanorészecskék

2.2.1 Általános jellemzés

A bronzkor óta az ember képes ötvözeteket előállítani, egyszerűen két fém összekeverésével vagy összeolvasztásával. A kétfémes anyagnak kiválóbb tulajdonságai lehetnek (például keménységük, rugalmasságuk és alakíthatóságuk), mint az érintett fémek egyikének. A két különálló elemi fémből álló kétfémes nanorészecskék a nanoanyagok külön csoportját képezik. Egyrészt, eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a tömbi fázisú kétfémes anyagok; másrészt, egyedi tulajdonságokkal bírnak, amelyek különböznek a megfelelő tiszta elemi fémekétől és azok fizikai keverékeitől.

Az előállítási módjuktól és a fémek tulajdonságaitól függően különböző szerkezetűek lehetnek, amely a későbbi felhasználásukat is meghatározza. Önmagában véve a kétfémes nanorészecskék összetétele (két fém egymáshoz viszonyított aránya) nem elegendő a különböző fizikai és kémiai tulajdonságaik leírására, ugyanis azok nagymértékben függenek a kétfajta fém atomjainak egymáshoz képesti térbeli elrendezésétől (*spatial arrangement*). Ennek megfelelően a kétfémes nanorészecskék előállítására fordított erőfeszítések elsősorban arra összpontosultak, hogy a szintézismódszerek eredményeként képesek legyenek atomi szinten jól definiálható tulajdonságokkal rendelkező termékeket előállítani. Manapság már nagyon sok olyan szintetikus protokoll áll rendelkezésre, amelyek jól definiált architektúrával rendelkező kétfémes nanorészecskék előállítását eredményezik [66].



2.1 ábra A kétféle fémből felépülő nanorészecskék sematikus rajza; a) intermetallikus vegyület; b) ötvözet; c) mag-héj szerkezet; d) heterostrukturált szerkezet [67].

A kétfémes nanorészecskéket (2.1 ábra) alkotó elemeik térbeli eloszlása szempontjából három nagy csoportra oszthatjuk.

1. Ötvözetek és intermetallikus vegyületek

Ötvözet alatt olyan nanokristályokat értünk, amelyek a kétfajta fématomot véletlenszerű elhelyezkedésben tartalmazzák. Ezzel szemben egy intermetallikus vegyületben az atomok jól definiált sztöchiometriával és hosszútávú rendezettséggel bírnak [67].

2. Mag-héj szerkezetű („core-shell”) nanokristályok és ezek származékai

Egy mag-héj nanoszerkezet egy tetszőleges belső magból (fém M) áll, amit egy másik fémből álló héj (fém N) vesz körül. Ezt általában a szakirodalomban M@N jelölik [68]. A mag-héj szerkezetű nanoszerkezetek előállítása tipikusan templát alapú, amelyben az M fém nanokristályait állítják először elő, ami heterogén kristálygócként működik az N fém atomjai számára, amelyeket kémiai redukcióval vagy termikus bontással állítunk elő egy N-t tartalmazó prekursorból. Ezt a közelítést eredetileg kolloid részecskékre dolgozták ki (pl. polimer, latex, gyöngyök, szilikagömbök vagy fém-oxid részecskék), de alkalmazható gyakorlatilag bármilyen templát geometriára, pl. gömbre, rúdra, stb. [68] Ha a fenti folyamatot szekvenciálisan ismételjük, akkor többrétegű mag-héj szerkezetek állíthatók elő, amelyek leginkább hagymára vagy Matryoska babára emlékeztetnek. Manapság ezeket a szintézismódokat olyan mértékig tökéletesítették, hogy akár egy atom vastagságú héj kialakítása is lehetővé vált. Ez számos szempontból nagyon ígéretes, hiszen ezzel kivételesen nagy hatékonyságú katalizátorok állíthatók elő. A nanorészecskék kémiai és termikus stabilitása növelhető, optikai sajátásaik finomhangolhatók, és alapul szolgálhatnak más bonyolultabb szerkezetű nanokristályok előállításához (dobozok, üregek, keretek). A héj vastagsága nagymértékben meghatározza a kétfémes nanorészecskék fizikai és kémiai tulajdonságait, olyannyira, hogy a monoatomos réteggel rendelkező, a 2-6 atomból álló réteg és a 6-nál több atomot tartalmazó réteggel rendelkező kétfémes nanorészecskék drámai módon eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek [66].

3. Dendritek és heterostruktúrált nanokristályok

Az előző pontokban felsorolt architektúrák mellett meg kell említeni a dendrites nanoszerkezeteket (pl. erősen elágazó nanokristályok, csillagok, ötszögek, tengeri sünn alakúak, virágok, stb.) és a heterostruktúrált képződményeket (pl. dimerek, súlyzó szerkezetek, Janus részecskék, stb.) [69].

A két különböző fém M és N keverékének tulajdonságai nemcsak a nukleáció és a növekedés kontrolljától függ, hanem számos egyéb tényezőtől is, pl. az MM, NN és MN

kötési energia egymáshoz való viszonyától, a felületi energiától, az atomok sugarától, a töltésátviteltől, a kétfémes nanorészecskék méretétől [70].

A kétfémes anyagok alakja és az alkotó elemek aránya jelentős befolyással van az atomok elrendeződésére, az egymás melletti atomok közötti kölcsönhatásokra az illeszkedési mintázatokra és az atomok térbeli koordinációs környezetére. Mivel a kétfémes nanoszerkezetek számos fizikai és kémiai tulajdonsága erősen alakfüggő és nagyon érzékeny mind a felületre, mind a szerkezetre, ezek funkcióit a szerkezetfüggő tényezők finomhangolásával lehet optimalizálni; ezek az összetétel, az elemi eloszlások, a méret, a geometriai szerkezet és a fázisösszetétel [67].

A kétfémes nanoszerkezetek kontrollált szintézise az utóbbi időszakban nagy érdeklődést váltott ki kutatói körökben, mivel a kétfémes nanoszerkezetek tulajdonságai az elemi összetétel mellett a szintetikus módszertől is jelentősen függenek. A különböző módszerek eltérő elemi eloszlást, méretet, geometriai szerkezetet és fázisösszetételt eredményeznek, ami meghatározza a kétfémes nanorészecskék alkalmazhatóságát. Ennek érdekében fontos, hogy megértsük az egyes tényezők szerepét a kétfémes nanorészecskék szintézisében.

Az elmúlt évtizedekben sokféle kísérleti stratégia látott napvilágot a kétfémes nanorészecskék előállítására. Ezekben mikrohullámú technikát, ultrahangos kezelést, szol-gél és mikroemulziós módszert valamint csapadékképződéses eljárást is alkalmaztak. A kétfémes nanorészecskék kontrollált szintézisében ugyanakkor sok kihívás maradt, annak komplex természetéből adódóan. Ilyen nehézséget okoz pl. a gócképződés szinkronizációja a különböző fémek okozta növekedéssel, mivel azok mind kinetikai mind termodinamikai szempontból eltérnek egymástól.

A kétfémes nanorészecskék szintézismódszereit a halmazállapot szerint három fő csoportba oszthatjuk [71] szilárd, gáz és folyadék alapú módszerek. A szilárd állapotú szintézisekben hosszútávú magas hőmérsékletű kezelés (izzítás) szükséges, mint pl. két különböző tömbi tulajdonságú fém együttes olvasztása ötvözté egyszerű metallurgiai módszerrel. A gáz állapotú szintézis általában egy igen bonyolult berendezést igényel, hiszen ennek során a fémek gőzeit kell összekeverni, majd kondenzáltatni, aminek eredményeként klaszterek vagy nanorészecskék képződnek a gőz lecsapódása során. Ez az egyik legegyszerűbb folyadék alapú módszer, melynek során pl. két fém prekursor redukálunk folyadék állapotban ötvözet képződés közben termikus bontás segítségével.

A szakirodalomban több szerző is foglalkozott már réz-ón kétfémes részecskék előállításával és tulajdonságainak vizsgálatával [72]. Mivel az ón olyan kedvező

tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a kitűnő korrózióvédelem, a nagy elektromos vezetőképesség és a jó forrasztathatóság, számos példa található arra, hogy az ónt alkalmazták különböző fémek borítóanyagaként [73,74]. A bronz és ónnal fedett réz eszközöket már a régi rómaiak is ismerték, a XX. század elejétől pedig már tudatosan használták a réz ónnal való befedését a korrózió leküzdésére és a réz forrasztathatóságának javítására [75,76]. Az ónhéj kialakítása rézmagokon megerősítette a nanoszerkezetű anyagokkal foglalkozó kutatók fantáziáját is. Réz-ón mag-héj szerkezetű részecskéket állítottak elő pl. kenőolajok minőségének javítására [77]. Közismert, hogy a réz nanorészecskék hajlamosak oxigénnel történő érintkezés során gyorsan oxidálódni, ami elősegíti az agglomerizációjukat és megnehezíti a kenőanyagokban való diszpergálásukat. A Cu@Sn mag-héj szerkezetű nanorészecskékben a rézmagot teljes mértékben beborítja az ón, ami hatékony védelmet nyújt a rézmag számára az oxidációval szemben. Az ón további előnyös tulajdonsága, hogy az olvadáspontja viszonylag alacsony (232°C) és könnyen „rákenődik” a felületre [78]. Ez az ónt különösen kedvelté tette a többfémű nanorészecskék előállításával foglalkozó kutatók számára. A kristályos Ni-Sn fázisok kontrollált körülmények közötti előállítása nagy kihívásokkal jár. A nagy energiájú őrlés pl. gyakran további fázisokhoz (ón-oxid és a Ni-Sn-fázisok keverékei) vezet [79-83], az őrléssel csak nehezen szabályozható a méret, az alak és az előállított anyag kristályszerkezete, amely a későbbi felhasználásuk szempontjából meghatározó.

2.3 A mechanokémia alkalmazása nanorészecskék előállítására

A *top-down* eljárások során a nanorészecskék előállítása a méret csökkentésen alapul, azaz a tömbi fázisú anyagot különböző fizikai módszerekkel mindaddig aprítják, amíg el nem érik a nanotartományt [84]. Ezek a módszerek, ahogyan azt már a 2.1 fejezetben említettük, lehetnek a mechanikai őrlés mellett a lézerabláció, a litográfia, stb. Noha a *top-down* módszereket viszonylag könnyű kivitelezni, a részecskék méretének és alakjának kontrollálása nehezen valósítható meg [85].

Egy- és kétfémű nanorészecskék előállítására régóta és eredményesen használnak különböző mechanokémiai folyamatokat, mint pl. a száraz vagy nedves őrlés (utóbbi esetben az őrlés adalékanyag jelenlétében történik). A mechanokémiai szintézisek nagy előnye, hogy segítségükkel kvantitatíven és gyorsan hajthatók végre szilárd fázisú reakciók, amelyek teljes mértékben felhasználják a bemért reaktánsokat. A hagyományos kémiai szintézisutak alkalmazása során az oldószer gyakran kulcsszerepet játszik az energia

eloszlatásában, az oldódási és a szolvatációs folyamatokban, valamint a reaktánsok transzportjában. A tömeg- és az energiatranszport oldószermentes reakciókban jelentősen visszaszorul. Ebből mutat kiutat az akár golyós malomban való őrléssel, akár zúzással történő hatékony keverési művelet, ami lehetővé teszi az oldószermentes körülmények alkalmazását hatékony módon [86]. Természetesen oldószerre változatlanul szükség van az oldószermentes szintézist követően is, hiszen a termékeket megfelelően tiszta formában csak így tudjuk előállítani. Az adalékanyag jelenlétében végrehajtott őrlés (*liquid-assisted grinding*) bevezetésének éppen az volt az egyik oka, hogy az lehetővé teszi a felhasznált oldószer mennyiségének minimalizálását a nanoszerkezetű anyagok szintézise során [87]. Szemben a száraz őrléssel végrehajtott mechanokémiai eljárásokkal, a nedves őrlés további nagy előnye az időbeli hatékonyság, az alapanyagok és az energia gazdaságos felhasználása.

Arra nincs pontos, hiteles történeti információ, hogy mikor és hogyan alkalmazták az első mechanokémiai reakciót. Theophrastus, aki Arisztotelész tanítványa volt i.e. 315-ben egy rövid könyvet írt „*A kövekről*” címmel. Ebben a szerző leírja, hogyan állított elő cinnabaritból (HgS) elemi higanyt egy rézmozsárban egy rézből készült törő alkalmazásával. Talán ez tekinthető az első példának egy mechanokémiai reakcióra [88]. A következő feljegyzés 1820-ból származik, amikor is Faraday ezüst-klorid redukcióját írta le cinkkel, ónnal, vassal és rézzel egy mozsárban [89]. Faraday ezt a „kémiai reakciók száraz úton történő végrehajtása” elnevezéssel illette. A részletes leírás szerint az ezüst-klorid és a cink közötti reakció gyors és erősen exoterm volt, ami felveti annak a lehetőségét, hogy Faraday tulajdonképpen egy mechanokémiailag kiváltott önfenntartó reakciót valósított meg. Azonban az első olyan megfigyelést, ami a mechanikai behatást és a kémiai választ összekötötte Matthew Carey Lea írta le 1866-ban [90]. Kutatásait nagyszámú vegyületre kiterjesztette és ennek eredményeként egy olyan összefüggést állapított meg, amelynek alapján megfogalmazta, hogy a mechanikai őrlés alkalmas kémiai reakciók kiváltására, és ezek a reakciók eltérnek az ugyanezekben a rendszerekben termokémiailag kiváltott reakcióktól [91].

A mechanokémia kifejezést először Wilhelm Ostwald használta 1891-ben, a „*Textbook of General Chemistry*” című könyvében. Közel egy évszázaddal később 1984-ben Gerhard Heinicke javasolta a mechanokémia mai napon is elfogadott definícióját, vagyis „a kémiának az az ága, amely szilárd anyagok kémiai és fizikai megváltoztatását mechanikai hatás eredményeként hozza létre”[92]. Meg kell jegyezni, hogy a nanoszerkezetű anyagok előtérbe kerülésével a mechanokémia koncepciója számos felhasználásban újra előtérbe került [93,94]. Túl a klasszikus szerves kémiai szintéziseken a mechanokémiát

alkalmazhatjuk különböző, a szerves és szervetlen kémia határterületén lévő tudományokban pl. fémkomplexek szintézise [94a], MOF (*metal-organic frameworks*) szintézisek [95], hidrogéntároló anyagok szintézise [96], nanokatalizátorok előállítása [97]. Anyagmérnöki szempontból a mechanokémiai aktiválás alkalmas arra, hogy megnövelje a reakció felületet, és egyúttal a felületi energiát is oly módon, hogy megváltoztatja az anyag szerkezetét, kémiai összetételét és/vagy kémiai reaktivitását, ami az őrlés hatására következik be, és amely új típusú anyagféleségek előállítását teszi lehetővé egy egyszerű és reprodukálható úton.

A mechanokémia kifejezést általában úgy definiálják, hogy az lefed bármilyen kémiai reakciót, amelyet mechanikai energiával váltunk ki [98]. Mindazonáltal ismert egy másik irányzat is, amely szerint ez túl általános megközelítés és a mechanokémia kifejezést csak azokban az esetekben kellene alkalmazni, amikor a mechanikai energiát erős kötések megbontására használjuk fel [99], pl. polimerekben vagy önálló molekulákban. Ez reakciócentrumokat, esetleg gyököket képez, amelyekből további kémiai reakciók indulnak ki. Ez a szűkebb körű definíció azonban kizárná pl. az őrlés által kiváltott reakciókat, amelyek lényegében azért jönnek létre, mert a reaktánsok közötti érintkezési felületek megnőnek, hiszen a részecskék kisebbé válnak és ezáltal alaposabban összekeverednek. Az IUPAC definíció szerint mechanokémiának általában azokat a reakciókat nevezzük, amelyeket mechanikai energia hoz létre, azzal a kiegészítéssel, hogy a nyírás, az összenyomás és az őrlés tipikus módszerei az aktív helyek mechanokémiai előállításának [98].

Az őrlés tehát általánosságban az a mechanikai művelet, ami nem más, mint kemény felületek mechanikai érintkezése, amely összetöri az anyagokat és csökkenti azok részecskeméretét. Ez történhet pl. egy mozsárban mozsártörő segítségével, de jelenthet olyan nem manuális módszert is, mint pl. a golyósmalomban történő őrlés. Környezetvédelmi szempontból az őrlés nagy előnye más szintézisekkel szemben, hogy nem igényel oldószert, nagy az atomhatékonysága, továbbá egyszerű kivitelezésének köszönhetően az iparban széles körben alkalmazható és alkalmazott módszer, mivel a golyósmalommal ipari méretben is végrehajthatók a szintézisek.

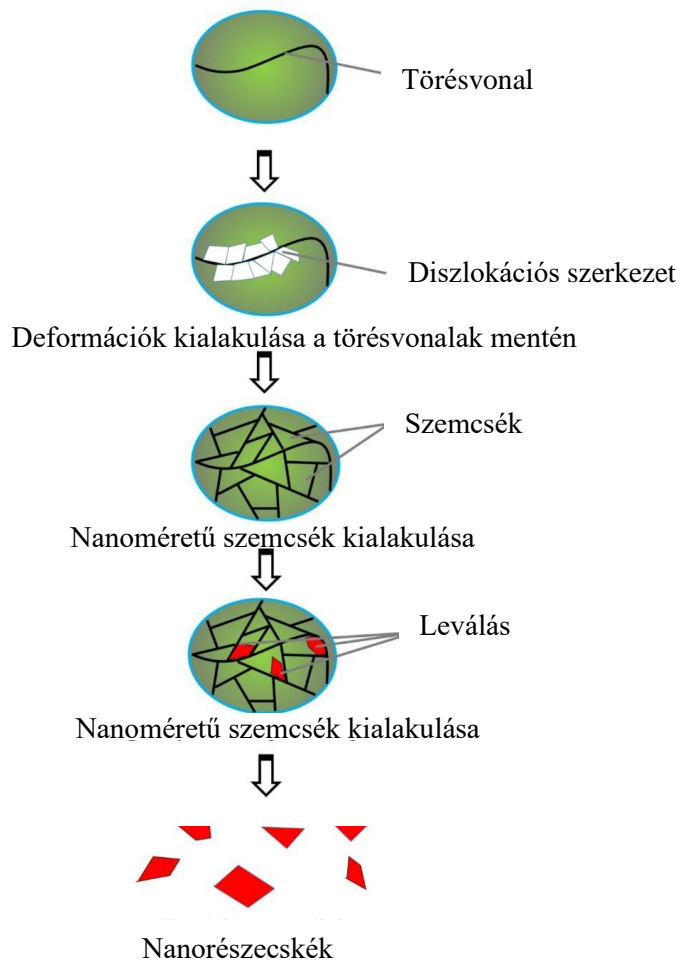
Nagyenergiájú golyósmalmot porok őrlésével történő szintéziséhez először John Benjamin és munkatársai alkalmaztak a 1960-as években az International Nickel Company-nál [100]. Az eljárás, amit mechanikai ötvözésnek neveztek el, sikeresnek bizonyult komplex *oxide dispersion-strengthened* (ODS) ötvözet előállítására. A termék finom,

homogén eloszlású oxidrészecskék (Al_2O_3 , Y_2O_3 , ThO_2) nikkel bázisú szuperötvözetben, amelyet korábban hagyományos pormetallurgiai módszerekkel nem sikerült előállítani.

Ma már a nanorészecskék előállításának igen kedvelt eszközei a különböző típusú malmok. A malmok lényegüket tekintve abban térnek el egymástól, hogy a mechanikai energiát milyen mozgás segítségével közlik az őrlendő anyaggal. A leggyakrabban alkalmazott malomtípusok a vibrációs malom, a bolygó golyósmalom, a görgős malom, a tűs malom, az egytengelyű fekvőmalom, stb.

2.3.1 Az őrlés mechanizmusa

A golyósmalomban történő őrlés egy rendkívül hatékony, nem egyensúlyi előállítási technika, amely finom mikroszerkezettel rendelkező ötvözetek vagy metastabilis anyagok előállítására alkalmas [101]. Az őrlési folyamat lehet mechanikai őrlés vagy mechanikai ötvözetképzés. Az őrlési folyamat a szilárd anyagok szemcseméretét a nanométeres tartományba képes leszállítani [102, 103]. A művelet sikere számos őrlési paramétertől, valamint az őrlött anyag tulajdonságaitól is függ. Fecht és munkatársai [104] írták le először, a nanokristályos anyagok mechanikus úton történő előállítását, amelyet három szakaszra osztottak (2.2 ábra).



2.2 ábra A mechanikai őrlés mechanizmusának sematikus vázlata [105].

2.3.2 Az őrlési folyamatot befolyásoló tényezők

A malom típusa

A malom felépítése, működése meghatározza, hogy milyen módon adja át a mechanikai energiát az őrlni kívánt anyagnak. A PhD munkám során a vibrációs malmok típusába tartozó RETSCH MM 400 típusú ún. kétkarú rázómalmost használtunk. Ezek a malmok kis mennyiségű minták nagy finomságú őrlésére, porok keverésére és homogenizálására, valamint folyadékok/szuszpenziók kezelésére is alkalmazhatók. A minta a kívánt szemcsefinomságot az őrlőedények és az őrlőgolyó intenzív rázásával éri el.

Az őrlőtégely és az őrlőgolyó anyagi minősége

Az őrléshez használt golyók és az őrlőtégely anyaga azért kiemelten fontos, mert meghatározza a golyó és tégely fala közötti kölcsönhatást. Leggyakrabban különböző acélokból készítik, pl. rozsdamentes acél, edzett acél, illetve volfrám-karbidval megerősített acél. Készülhet cirkónium-oxidból, volfrám-karbidból, achátból, szilícium-nitridből is.

Nagyon fontos szerepet játszik az alkotóelemek sűrűsége, általában nagy sűrűségű és nagyméretű golyók hatékonyabbak, mivel a porokra nagyobb erő kifejtésére alkalmasak [102]. Fontos szabály, hogy a tégely és a golyók sűrűsége nagyobb legyen, mint az őrlőni kívánt anyagoké, mivel ellenkező esetben a tégely és golyók erős kopása indulhat meg, ami a malom élettartamának csökkenésén túl még a minta szennyezéséhez is vezet. Noha a legtöbb kísérleti munka során egy adott méretű őrlőközeget használnak, az irodalomban található példa arra, hogy ugyanabban a kutatásban változtatták a golyók méretét. Azt is kimutatták, hogy a legnagyobb energia akkor érhető el, ha az őrléshez használt golyók mérete különböző volt [102,106]. Lényeges szempont az is, hogy az őrlőgolyó és a tégely anyaga azonos legyen, mivel ellenkező esetben a golyó vagy a tégely erősebb koptató hatást fejthet ki a másikra továbbá a minta szennyezésével és a kopási veszteséggel is számolnunk kell.

A golyó tömegének viszonya az őrlendő anyag tömegéhez (Ball-to-Powder Ratio, BPR)

Definíció szerint az őrléshez használt golyók és a megőrlőni kívánt anyagok tömegének a hányadosa. A szakirodalomban található BPR értékek igen széles, 1:1 és 220:1 közötti tartományban mozognak [102].

A tégely töltöttségének mértéke

Nagyon fontos tényező, hogy mind a golyók, mind pedig az őrlendő anyag részecskéi számára elegendő hely álljon rendelkezésre ahhoz, hogy azok szabadon mozoghassanak a tégelyben. Ezt a tégely töltöttségének mértéke határozza meg, amely általában a malom típusától függ [107]. Általánosságban a kitöltöttség a rendelkezésre álló térfogat 50 %-a kell, hogy legyen, de vibrációs golyósmalmoknál, mint amelyet mi is használtunk, 20-30 % közötti érték az optimális [102]. Az őrlés során az őrlőedényt legfeljebb a harmadáig lehet mintával megtölteni. A második harmadot az őrlőgolyók foglalják el, míg az utolsó harmad szabadon marad [108].

A tégelyt kitöltő gáz anyagi minősége

A tégelyt kitöltő gáz reakcióba léphet az őrlött anyaggal, ezért az őrlést gyakran evakuált vagy argonnal, héliummal, vagy egyéb inert gázzal töltött tégelyben hajtják végre [102]. A gáz anyagi minőségének változtatásával szükség esetén speciális hatások is elérhetők, pl. nitrogén és ammónia atmoszféra alkalmazásával nitridek, míg hidrogén alkalmazásával hidridek állíthatók elő [109]. Érdekes megemlíteni, hogy a hidrogén jelenlétében végrehajtott őrlési folyamatok segítségével olyan nanokristályos hidridek

előállítását vált lehetővé, amelyek a hidrogéntárolási technológiákban potenciálisan alkalmazhatók. Ugyanakkor a levegő jelenlétében végrehajtott őrlési folyamatok különböző oxidok, oxi-szulfátok és szulfátok képződéséhez vezethetnek [110]. Ezekből a példákban is látható, hogy az őrlési folyamat során szükséges az őrlött anyag és a tégelyt kitöltő gáz szinkronizálása.

Őrlési sebesség (frekvencia)

Szintén fontos őrlési paraméter az őrlés sebessége, amelynek hatása függ az alkalmazott malom típusától. Egy bizonyos kritikus sebesség felett a golyók úgy hozzátapadnak a tégely falához, hogy nem tudnak megfelelő kölcsönhatásba kerülni az őrlőni kívánt anyaggal. A golyók a tégelyhez képest nem mozdulnak el, így az energia átadása csak az őrlés egy részének történik meg. Ha a sebességet ez alatt a kritikus érték alatt tartjuk, akkor az őrlési sebesség növekedésével az őrlés hatékonysága is növekszik. Minél nagyobb az őrlési sebesség, elvben annál nagyobb lokális hőmérsékletek érhetők el [102].

Az őrlési idő

A szakterületen dolgozó kutatók egységes véleménye az, hogy az egyik legfontosabb őrlési paraméter az őrlési idő. A mechanokémiai folyamatok lejátszódásához időre van szüksége a rendszernek, ugyanakkor figyelembe kell venni azt is, hogy az őrlés eredményeképpen kapott termék szennyezettségének mértéke elkerülhetetlenül növekedni fog a növekvő őrlési idővel és néhány nemkívánatos fázis fog megjelenni a termékben, ha azt túlságosan hosszú ideig őrljük [102].

2.3.3 Az őrlést kísérő jelenségek és azok hatása

Mivel a diffúziós folyamatok jelentős szerepet játszanak a nanoszerkezetek képződésében, várható, hogy az őrlési hőmérséklet meghatározó szerepet játszik a folyamatokban. Kétfajta hőmérséklettípust kell az őrlés során figyelembe vennünk. Az egyik, az impulzusszerű, lokális hőmérsékletnövekedés, amely a golyó ütközésének eredményeként alakul ki, a másik a tégely átlaghőmérséklete. Az őrlés során az őrlött anyag egyik része a tégely falára, a további része a golyók falára kitapadva található meg. Az őrlött anyag fennmaradó része szabadon képes mozogni a tégelyben; ezeknek mind különböző a hőmérséklete. Az őrlés hőmérséklete a diffúzió sebessége mellett befolyásolja a hibahelyek koncentrációját is, ami hatással van az őrlés során létrejövő fázisátalakulásokra.

Mérési és számolási eredmények arra utalnak, hogy az őrlés során csak mérsékelten nő a hőmérséklet és pl. a lokális olvadás kizárható [111].

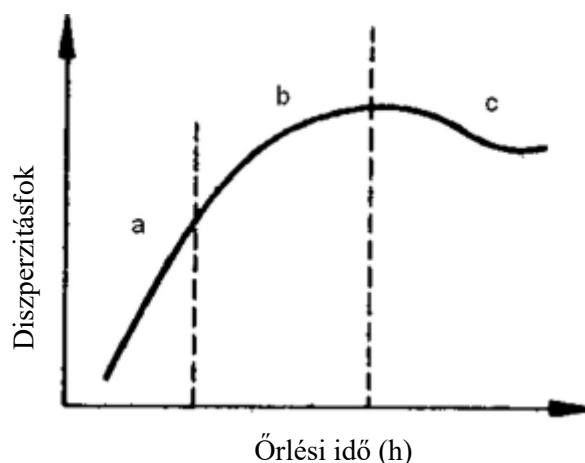
Jelentős problémát okoz golyósmalmokban a termékek szennyeződése. A túlságosan kisméretű részecskék, a nagy fajlagos felület és az őrlés során képződő új felületek mind hozzájárulnak a kapott termékek potenciális szennyeződéséhez. A szennyeződés származhat a tégelyt kitöltő gázon kívül a golyókból illetve a tégely falából is. Acélból készült golyók és tégelyek esetén például igen gyakori a vassal történő szennyeződés, amely a legkomolyabb komplikációkat a nagyenergiájú golyósmalmok esetében okozza; ez kisméretű malmok esetében sokkal kisebb mértékű, gyakorlatilag elhanyagolható. Ha volfram-karbid vagy egyéb kerámiák alkalmazásával valósítjuk meg az őrlést, az szintén szennyeződésekhez vezethet, bár kisebb mértékben, mint a vas esetében. Adalékanyagok alkalmazásával (részletesen ld. később) szintén csökkenthető a szennyeződés mértéke, ugyanis a reagens beborítja a golyó és a tégely felületét, és csökkenti a vasszennyezés mértékét. A szennyeződés mértékének leghatékonyabb csökkentési lehetősége az elegendően legkisebb őrlési idő alkalmazása, illetve annak biztosítása, hogy a golyók felületét az őrlt anyag beborítja [102].

A nagyenergiájú golyósmalomban történő őrlés eredményeképpen kialakulhat az ún. amorfizáció, amelynek során a kristályok átlagos mérete egy kritikus érték alá csökken. Az amorf fázis megjelenését kiszélesedett XRD reflexiók mutatják. Az elvben sem lehetséges, hogy megkülönböztessük az amorf, az extrém finomra őrlt porokat azoktól a szilárd anyagoktól, amelyekben igen kisméretű krisztallitok egy amorf mátrixban helyezkednek el. Mindazonáltal a gyakorlatban az ilyen viselkedést röntgenamorf (*X-ray amorphous*) viselkedésnek nevezzük, amely arra utal, hogy az amorfizáció jelenségére röntgendiffraktogram alapján következtettünk. Ezért, ha lehetséges az XRD-ből származó megfigyeléseket más kísérleti technikákkal, pl. SEM, TEM, is ki kell egészíteni [102].

Meg kell említeni még az ún. *mechanokémiai egyensúly* jelenségét is. A nagyenergiájú golyósmalmos őrlés célja egy olyan örlemény előállítása, amelyben a részecskeméret megfelelően kicsi. Sok esetben azonban az őrlés során bekövetkező részecskeméret csökkenéssel párhuzamosan lejártszódik egy részecskeméret növekedési folyamat is, amely során kisebb méretű részecskék összetapadnak nagyobb egységekké, amelyekben az eredeti krisztallitok még megfigyelhetők. A tapasztalat azt mutatja, hogy miután elérünk egy bizonyos fokú részecskeméret-csökkenést az individuális krisztallitok kölcsönhatásainak eredményeként a részecskeméret növekedni kezd [112]. Hüttig klasszikus kísérletében rézport őrlt acélgolyókkal töltött golyósmalomban 110 órán

keresztül, és a kapott durva és a finom részecskéket egy 60 μm pórusméretű szitával választotta el egymástól. Ezt követően mind a durva mind a finom frakciót további 48 órán keresztül őrlte. Azt találta, hogy mind a durva mind a finom frakció megismételt szitaanalízise ugyanarra az eredményre vezetett. Ennek alapján Hüttig posztulálta az *örlés egyensúlyi állapot*a fogalmát [113]. A jelenség kinetikai leírása Tanaka nevéhez fűződik [114]. Jimbo a méretnövekedés jelenségét, amely a fajlagos felület és a pórustérfogat csökkenésével jár együtt az örlési idő növekedésével a negatív örlés jelenségeként definiálta [115]. A negatív örlési jelenség szoros összefüggésben van a részecskék aggregációjával és agglomerációjával. Az előzőekben már leírtuk, hogy az örlési folyamat során az örlés hatékonysága csökken és további energia befektetéssel már új felületek létrehozása nem lehetséges.

A mechanokémia e jelenségére az első magyarázatot 1937-ben adták: a részecskeméret csökkenésével a hibahelyek száma egyre kevesebb lesz, ami megnöveli az anyag örléssel szembeni ellenállását. [116]. A folyamat során, amint ezt a további részletes kutatásokkal kimutatták [112,117,118], az örlési folyamat három egymástól jól elkülöníthető részfolyamatra bontható (2.3 ábra). Az első fázis az ún. Rittinger állapot (*a*), amelyben az egyes részecskék közötti kölcsönhatás elhanyagolható és a befektetett energia közelítőleg egyenesen arányos a képződő új felület nagyságával (az örlemény gyorsan finomodik). A második, ún. aggregációs szakaszban (*b*) az idő előrehaladtával ez az egyenes arányosság egyre inkább érvényét veszíti (a diszperzitásfok növekszik, de a görbe ellaposodik), ami a részecskék örlőtestekre és a malom falára történő kitapadásának, valamint a részecskék



2.3 ábra A nagyenergiájú örlés fázisai [118].

egymás közötti kölcsönhatásának tulajdonítható. Habár a diszperzió mértéke ebben a szakaszban még jelentősen növekszik, a részecskék már elkezdnek összetapadni. Ez az

összetapadás azonban szerkezeti változások nélkül játszódik le, és az ezzel kapcsolatos van der Waals kölcsönhatások energiája a 0,04-4 kJ/mol tartományba esnek. Az aggregátumok ennek eredményeként enyhe mechanikai hatással újra diszpergálhatók. Tovább növelve az őrlési időt elérkezünk az ún. agglomerációs szakaszba (c), amelynek során a diszperzitásfok jelentősen csökken, az őrlemény durvulása következik be. Az is előfordulhat, hogy egy ponton túl a fajlagos felület csökkenni kezd a részecskék közötti kölcsönhatás eredményeként; ez utóbbi folyamatot agglomerációnak nevezzük. Az agglomeráció során a részecskék kémiai kötések révén összenőnek, e kötések energiájának nagyságrendje 40-400 kJ/mol, és az így képződő részecskéket fizikai módszerekkel nem lehet egymástól elválasztani. A mechanokémiai reakciók és a kristályszerkezet megváltozása (összekristályosodás, összehegedés) többnyire ebben a szakaszban következnek be [117].

2.3.4 Adalékanyagok alkalmazása nanorészecskék mechanokémiai szintézisében

A szakirodalomban számos kifejezést használnak azoknak az anyagfélésegeknek a megjelölésére, amelyek képesek a határfelületeken megkötődni ezáltal megakadályozzák az aggregációt és stabilizálják az egymástól elkülönült nanorészecskéket: adalékanyagok, felületaktív vegyületek, folyamatszabályzó reaktánsok, kenőanyagok. Overbeeck definíciója szerint [119] a stabilizáció alkiláncsal hajlamos arra, hogy asszociátumokat képezzen, amivel minimálisra csökkenti a vízmolekulákkal való kölcsönhatást.

Elvben kétféle módon történhet a stabilizáció, elektrosztatikus (amit a töltések vezérelnek) vagy szterikus úton. A szterikus stabilizációt olyan nagyméretű vegyületekkel pl. polimerekkel lehet elérni, amelyek képesek körbevenni a nanorészecskéket. Ezek a nagyméretű adszorbátumok egy olyan szterikus gátat építenek ki a nanorészecskék körül, amely megakadályozza, hogy azok egymáshoz térben közel kerüljenek. A felületaktív anyagok, illetve polimerek mérete általában elegendően nagy ahhoz, hogy olyan távolságban tartsák egymástól a részecskéket, ami a köztük levő vonzóerőket hatástalanítja [120]. A felületaktív anyag alakja kritikus szerepet játszik a kölcsönhatásban [121]. Amennyiben a felületaktív molekula nagyméretű poláris fejjel és egyenes apoláris szénlánccal rendelkezik, akkor ez alkalmassá teszi a láncokat arra, hogy önasszociáció eredményeként gömb alakú aggregátumokat képezzenek; ezt normál micellának nevezzük. Ha inkább egy pezsgős dugóra hasonlít, akkor szférikus reverz micellák képződnek leginkább. Elektrosztatikus stabilizáció abban az esetben játszódik le, ha elektrosztatikusan töltött felület hat kölcsön az adalékanyag pozitív vagy negatív töltésével. Az elektrosztatikus stabilizáció eredményeként

egy elektromos kettősréteg jön létre, amely során az ionok a felületen adszorbeálódnak és ezek ellenionjai veszik körül a nanorészecskéket a következő rétegben [120].

Az adalékanyagok mind hidrofób mind hidrophil tulajdonságokkal rendelkeznek [122]. Töltésük alapján megkülönböztetünk anionos, kationos, ikerionos és nemionos adalékanyagokat a hidrophil csoport elektromos tulajdonságai szerint. A kationos felületaktív anyagok a negatívan töltött felületeken képesek megkötődni, és hidrofób részük a felülettől távolabb helyezkedik el. Ily módon egy olyan felületet hoznak létre, amely a poláris oldószereket pl. a vizet taszítja. Hasonló eredménnyel jár, amikor egy anionos adalékanyag kötődik meg egy pozitívan töltött felületen. A felület fizikai és kémiai sajátosságaitól függően a nemionos anyagok képesek megkötődni akár a hidrophil, akár a hidrofób csoportjuk révén. Az ikerionos anyagok lévén hordozói mind pozitív, mind negatív töltéseknek, képesek tetszőleges töltésű felületeken megkötődni anélkül, hogy a felület töltésprofilját megváltoztatnák [123]. A felületaktív anyagok adszorpciójának eredményeként a létrejövő elektrosztatikus és szterikus erők alkalmasak arra, hogy stabilizálják a részecskéket az örlött mintában, és arra, hogy minimalizálják a részecskék véletlenszerű szétterjedését [124].

Az adalékanyagok emellett csökkentik a képződött részecskék felületi energiáját, mivel egy vékony réteget képeznek a felületen, ami hosszú távú kapillaris erőket hoz létre, amely csökkenti a törések tovaterjedésének az energiáját. Ez megakadályozza a részecskék agglomerációját és az összeolvadást (*cold welding*), amely, mint azt korábban megmutattuk, képes megnövelni a részecskék méretét nagyenergiájú golyósmalmos őrlésnél [125]. Az őrlés során kapott végtermékek méretét, alakját és tisztaságát az adalékanyag természete és mennyisége, valamint az őrlött anyag típusa határozza meg. Általában az adalékanyag térfogatának növelése a részecskeméret négyzetes vagy köbös csökkenését eredményezi, pl. ha alumínium port 5 órán keresztül őrlünk 1 % sztearinsav jelenlétében, 500 µm-es átmérőjű részecskéket kapunk; ha az adalékanyag mennyiségét 3 %-ra növeljük, a kapott átlagos részecskeátmérő 10 µm-re csökken [126]. Az irodalmi források alapján fém nanorészecskék szintézise során leggyakrabban alkalmazott őrlési adalékanyag az olajsav, az oleil-amin, [127,128], a heptán [127], a valeriánsav [129], nátrium-hidroxid, nátrium-karbonát, nátrium-oleát, poliakrilsav [130], etanol, propanol, magnézium-, illetve stroncium-sztearát [131], metanol [131].

2.4 Fém nanoszerkezetek néhány felhasználása a katalízisben

Napjainkban a vegyipari reakciók több mint 80%-ában katalizátorokat alkalmaznak. Az elmúlt évtizedekben köszönhetően annak a felismerésnek, hogy a környezetre és az egészségre ártalmatlan technológiák és termékek hosszú távon gazdaságosabbak, mint a hagyományos és sokszor sajnós környezetszennyező eljárások, a vegyipari termékek előállításában megjelent az ún. *zöld kémia* irányzat. A zöld kémia alapelveit Anastas és Warner fogalmazta meg 1998-ban [132]. A 12 alapelv között szerepel az is, hogy „Reagensek helyett szelektív katalizátorok alkalmazását kell előtérbe helyezni.” Fontos azonban hangsúlyozni, hogy zöld kémiai szempontból csak azok a katalitikus reakciók jöhetnek számításba, amelyekben a katalizátor könnyen elválasztható a terméktől. Ezek alapján a heterogén katalízis környezetvédelmi szempontból előnyösebb, mint a homogén katalízis, ugyanis utóbbi esetében a katalizátor eltávolítása problematikus és gyakran nagy mennyiségű oldószer kerül a katalizátorral együtt a környezetbe. Heterogén katalízis során viszont a katalizátor egyszerűen eltávolítható és többször is felhasználható. A különböző fémek egy- és többfemes nanorészecskéi hatékonyan katalizálnak sok kémiai reakciót. A katalizátorok fejlesztése terén az egyik kiemelkedő szempont, hogy minél nagyobb legyen az aktivitása, azaz, hogy időegység alatt minél több molekula alakuljon át a katalizátor felületén.

Az alábbiakban röviden ismertetem, hogy a nanorészecskék egyes tulajdonságai milyen módon befolyásolják azok katalitikus aktivitását. Nyilvánvaló, hogy a nanorészecskék mérete az a tulajdonság, ami leginkább befolyásolja azok katalitikus képességeit. A fajlagos felület a részecskék átmérőjének négyzetével fordítottan arányosan növekszik, pl. lapon centrált köbös szerkezetet feltételezve egy 1,4 nm átmérőjű Pt nanorészecske 44 db Pt atomból áll, amelyből 32 vagyis kb. az atomok közel 80%-a a nanorészecske felületén helyezkedik el. Mivel a katalitikus reakciók a fém nanorészecskék felületén játszódnak le, a kis méret jelentősen megnöveli a felületi atomok hányadát, amely a katalitikus aktivitás növekedéséhez vezet. A méreten kívül a részecskék szerkezete is szerepet játszik a katalitikus aktivitásban, így a fémnanorészecskék alakszelektív előállítása pl. reverzmicellákkal [133] vagy oxalát ionok segítségével [134] különös jelentőségűnek tekinthető. A fém nanorészecskék katalitikus aktivitásának méretfüggését számos publikációban bemutatták, pl. az olefinek hidrogénezési sebessége ródium nanorészecskéken jelentős mértékben növekszik a csökkenő mérettel [135], jóllehet a növekedés mértéke nem arányos a katalizátor teljes felületével. Bizonyos esetekben megfigyelték, hogy

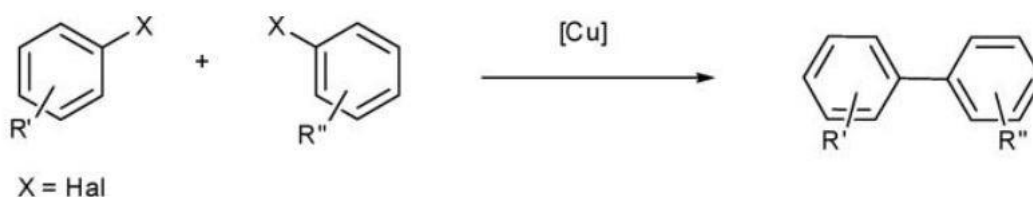
a katalitikus aktivitás a részecske mérettel maximum görbe szerint változik, pl. a Pt-katalizált fotokémiai úton történő hidrogénelőállítás esetében a kb. 3 nm-es átmérőt találták optimálisnak [136]. Feltehető, hogy ez a viselkedés a katalízis mechanizmusával volt összefüggésben, ugyanis a hidrogén képződéséhez kételektronos redukció szükséges, így a nanorészecskéknek el kell érnie egy bizonyos minimális méretet, hogy a szükséges mennyiségű elektront legyen képes generálni. A fém nanorészecskék mérete hatással van a katalizátor szelektivitására is, pl. a ciklopentadién részleges hidrogénezése során, amelyet PVP-vel borított Pd nanorészecskével katalizáltak, a monoén képződésére vonatkozó szelektivitás kb. 2 nm katalizátorméret alatt kezdett el növekedni [137], amit a szerzők a sztérikus effektusokkal és a felület szerkezetével magyaráztak.

A szakirodalomban a fémes nanorészecskék katalitikus alkalmazására nagyszámú példát találunk [56,57,138-146]. Jelen munkánk során réz és réz-oxid, illetve nikkel nanorészecskék katalitikus aktivitását vizsgáltuk az irodalomban már alkalmazott Ullmann-típusú [147,148] valamint Suzuki-Miyaura [149,150] tesztreakciókkal.

A réztartalmú vegyületek jelenlétében lejátszódó aromás nukleofil szubsztitúciós reakciókat Ullmann és Goldberg írta le az 1900-as évek elején [151]. Az eredeti receptben sztöchiometrikus mennyiségű rézsók alkalmazása volt szükséges, 200 °C-nál is nagyobb reakcióhőmérséklet és hosszú reakcióidő mellett. Az erélyes és nehezen megvalósítható reakciókörülmények ellenére az Ullmann-reakciót számos olyan köztitermék előállítására alkalmazták, amelyeket a gyógyszeriparban, a mezőgazdaságban és a polimerkémiában használtak fel. Az utóbbi időben több kutatócsoport kísérleteket tett arra, hogy olyan feltételeket találjon, amelyek a reakciót enyhébb körülmények között is végrehajthatóvá teszik [152-159]. Az N-aril-pirazolok katalitikus mennyiségű réz felhasználásával történő előállítását elsőként 2001-ben Buchwald írta le [160]. Az elmúlt két évtizedben számos kutatócsoport foglalkozott rézkatalizált rendszerek fejlesztésével, amelyekben a C–N kötés kialakítására a rézkatalizált reakciókban aromás és heteroaromás vegyületek jód- és brómszármazékait használják [161]. A pirazolok N-arilezési reakcióiban a rézforrás általában réz(II)-oxid, a ligandum kétfogú, főleg nitrogéntartalmú ligandum, oldószerként pedig poláros aprotikus közeget választanak, melyek közül a leggyakoribb a DMSO vagy DMF, esetenként acetonitril. A reakció hőmérséklete 25 és 110°C között változik [162].

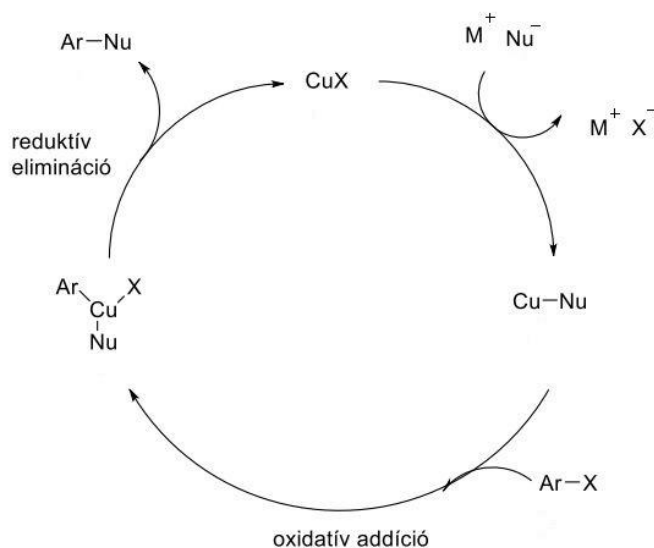
Az ún. módosított Ullmann-eljárás lényege (egyik lehetősége), hogy a rézkatalizátorhoz olyan ligandumokat adnak, amely megnöveli a réz prekursor oldhatóságát. Ezzel az eljárással sikerült a reakciót az eredetinel alacsonyabb hőmérsékleten, kisebb mennyiségű katalizátorral és a reaktánsok szélesebb körére alkalmazni. A módszer

nyilvánvaló előnye a korábban alkalmazott Pd-katalizátorhoz képest, hogy a rézkatalizátor jóval olcsóbb kiindulási anyagokból készül.



2.4 ábra Ullmann-reakció.

Az Ullmann reakció (2.4 ábra) a 2.5 ábrán látható mechanizmus szerint játszódik le.

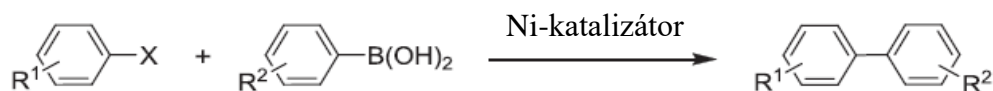


2.5 ábra Az Ullmann-reakció mechanizmusa [163].

A katalitikus folyamat első lépése a nukleofil (Nu^-) Cu-en lejátszódó nukleofil szubsztitúciója, amelyet az aril-halogenid (Ar-X) Cu(I)-re történő oxidatív addíciója követ. Ezután a két kapcsoló ágenst tartalmazó Cu(III)-komplexhez (Cu-Nu) jutunk, amelyből reduktív eliminációval kapjuk a kapcsolt terméket (Ar-Nu) és a katalizátort (CuX) eredeti formájában [163].

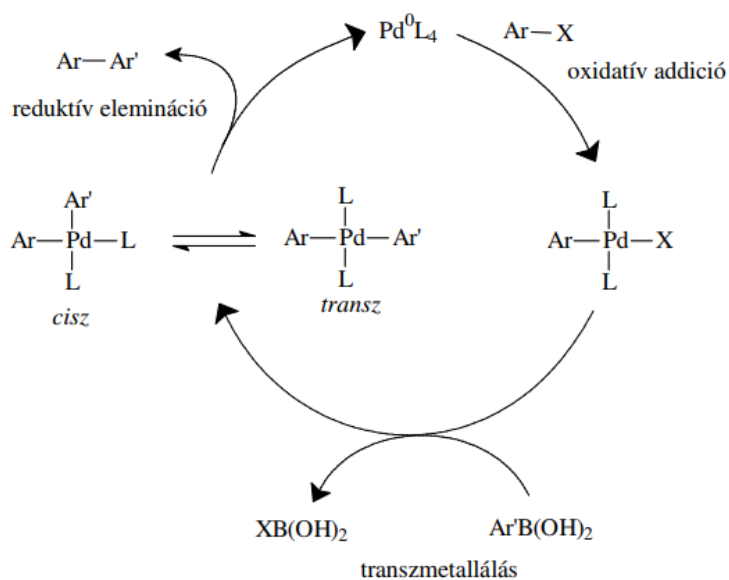
A Suzuki-Miyaura kapcsolási reakciót az elmúlt évtizedekben széles körben alkalmazzák az alap- és az ipari kutatásokban egyaránt. Az alapreakcióban aril-halogenidet és egy aromás bórsav-származékot kapcsoltak Pd-katalizátor jelenlétében [164,165]. Ugyanez a reakció Ni-katalizátorokkal is végrehajtható [166,167]. Park és munkatársai [168] 7 nm-es monodiszperz nanorészecskéket alkalmaztak 4-bromo-acetofenon és 4-jodo-acetofenon kapcsolási reakciójának elősegítésére DMSO oldószer jelenlétében. Azt tapasztalták, hogy 98%-os termeléssel tudták végrehajtani a reakciót még az aril-bromidokkal is, viszont az így használt katalizátor újrafelhasználhatósága nem volt

megfelelő, amit feltehetően az oxidáció eredményezett. Mi elemi nikkelt használtunk a bifenil szintézisében (2.6 ábra).



2.6 ábra Suzuki-Miyaura-reakció.

A reakcióban először palládiumkatalizátort alkalmaztak, a reakció nikkeltkatalizátor esetén is a 2.7 ábrán látható mechanizmus szerint játszódik le a reakció.



2.7 ábra A Suzuki-Miyaura-reakció mechanizmusa [169].

A reakció három fő lépésre bontható: (1) oxidatív addíció, (2) transzmetallálás és végül (3) redukzív elimináció. A halogenid oxidatív addíciója során *transz*- σ -palládium komplex keletkezik. A redukzív eliminációs lépés a *transz*-izomer izomerizációját követően a megfelelő *cisz*-izomerből történik. A transzmetallálási lépést nagymértékben befolyásolja a bázis és az oldószer minősége. Bázisként leggyakrabban nátrium- és kálium-karbonátot, oldószerként alkoholokat (etanol, metanol), dimetil-formamidot (DMF) alkalmaznak.

3. Célkitűzések

A fém nanorészecskék széles körű katalitikus felhasználása közismert. Doktori munkám során elsődleges feladatom egy- és kétfémes nanorészecskék előállítása volt, azok katalitikus felhasználásának reményében.

Tekintettel arra, hogy PhD munkámat a Környezettudományi Doktori Iskolában végeztem, témaválasztásom során kiemelt figyelmet fordítottam a környezetvédelmi szempontokra. A heterogén katalízis környezetvédelmi szempontból előnyösebb, mint a homogén katalízis. Utóbbi esetben a katalizátor eltávolítása problematikus, gyakran nagy mennyiségű oldószer kerül a katalizátorral együtt a környezetbe. Ezzel szemben a heterogén katalízis során a katalizátor egyszerűen eltávolítható és többször felhasználható. Heterogén katalízis során a katalizátor külön fázisban van, erre a nanoméretű katalizátorok kiváló lehetőséget biztosítanak. A nanoszerkezetek előállítása az előállítás típusától függően környezetvédelmi szempontból aggályokat vethet fel, a nagy oldószerigény, a nem kívánatos melléktermékek képződése vagy a keletkező hulladékok kezelésének a problémája miatt. Az általunk alkalmazott mechanokémiai eljárás, amellyel, hogy egyszerűen kivitelezhető és viszonylag kicsi beruházásigényű, hulladékszegény, gyakorlatilag oldószermentes, és kivételesen jó atomhatékonyságú szintézismódszer. Emellett szobahőmérsékleten és légköri nyomáson végezzük a szintéziseket, ezért a mechanokémia környezetvédelmi szempontból különösen előnyös a különböző fémes nanoszerkezetek előállítására.

Az egy- és kétfémes rendszerek tanulmányozása során szerzett tapasztalatok alapján egy háromfémes rendszer vizsgálatára is sort kerítettünk. Az előállítás módszere elsősorban mechanokémiai módszer volt, ennek során RETSCH MM 400 rázómalomban állítottunk elő réz, illetve nikkel egyfémes, réz-ón (Cu/Sn) és nikkel-ón (Ni/Sn) kétfémes valamint réz-nikkel-ón (Cu/Ni/Sn) háromfémes nanorészecskéket.

Célunk elsősorban az volt, hogy feltárjuk a szintézis során alkalmazott paraméterek (örlési frekvencia, örlési idő, adalékanyagok minősége és mennyisége) hatását a képződő örlemények minőségére, vagyis szerkezetére, morfológiájára és a részecskék méretére, hogy megállapítsuk az optimális kísérleti körülményeket előre megjósolható méretű, összetételű és szerkezetű nanorészecskék előállítására.

Munkánk során egyrészt megvizsgáltuk a kísérleti paraméterek szisztematikus változtatásával azok hatását a termékek szerkezetére (méret, alak, összetétel), másrészt feltérképeztük különböző adalékanyagok – állandó örlési paraméterek mellett – minőségének és mennyiségének hatását a képződő termékekre.

Összefüggéseket kerestünk a részecskék aggregációja és az alkalmazott szintézis paraméterek között és az így előállított egyfémes katalizátorokat Ullmann-típusú és Suzuki-Miyaura kapcsolási reakcióban teszteltük.

4. Kísérleti rész

4.1 A kísérleti munka során felhasznált anyagok

A réz nanorészecskék előállításához felhasznált anyagok

rézpor (Cu, 99% tisztaságú, átlagos átmérő <75 µm, Sigma-Aldrich)

dimetil-szulfoxid ((CH₃)₂SO, 99.9%, Sigma-Aldrich)

oleil-amin (C₁₈H₃₇N, C18 tartalma 80–90%, Acros Organics)

etilén-glikol (C₂H₄(OH)₂, 99,8% VWR)

aceton (CH₃COCH₃, Panreac Company)

A réz nanorészecskék katalitikus aktivitásának vizsgálatához felhasznált anyagok

1-fenil-pirazol (C₉H₈N₂, 97%, SigmaAldrich)

1H-pirazol (C₃H₄N₂, 98%, Alfa Aesar)

nátrium-metilát (CH₃NaO, 98%, VWR International)

benzol (C₆H₆, 99,9%, VWR International)

A nikkel nanorészecskék előállításához felhasznált anyagok

kristályos nikkel-szulfát (NiSO₄·6H₂O, ≥ 98%, SigmaAldrich)

nátrium-hidroxid (NaOH, ≥ 98%, SigmaAldrich)

hidrazin (N₂H₄·H₂O) (≥ 98%, Alfa Aesar)

etanol abs. (CH₃CH₂OH, ≥ 99.8%, Panreac Company)

A nikkel nanorészecskék katalitikus aktivitásának vizsgálatához felhasznált anyagok

jódbenzol (C₆H₅I, 98%, SigmaAldrich)

fenil-bórsav (C₆H₅B(OH)₂, ≥ 98%, Alfa Aesar)

N,N-dimetil-formamid (C₃H₇NO, ≥ 99.9%, SigmaAldrich)

bifenil (C₆H₅C₆H₅, ≥ 99%, SigmaAldrich)

kálium-karbonát (K₂CO₃, ≥ 98%, SigmaAldrich)

etanol abs. (CH₃CH₂OH, ≥ 99.8%, Panreac Company)

Kétfémes nanorészecskék előállításához felhasznált anyagok

rézpor (Cu, 99% tisztaságú, átlagos átmérő <75 µm, Sigma-Aldrich)

nikkelpor (Ni, 99,7% tisztaságú, átlagos átmérő <50 µm, Sigma-Aldrich)

ónpor (Sn, 99,5% tisztaságú, Alfa Aesar)

oleil-amin (C₁₈H₃₇N, C18 tartalma 80–90%, Acros Organics)

etilén-glikol (C₂H₄(OH)₂, 99,8% VWR)

polietilén-glikol 400 ($C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$, Merck)
nátrium-klorid (NaCl, VWR)
polivinil-pirrolidon ($((C_6H_9NO)_n$, M.W. 40.000, Alfa Aesar)
cetil-trimetil-ammónium-bromid ($C_{19}H_{42}BrN \geq 97.0 \%$, VWR)
n-heptán (C_7H_{16} 99%, SigmaAldrich)
nátrium-dodecil-szulfát ($NaC_{12}H_{25}SO_4 \geq 99,0\%$, SigmaAldrich)
tetradekán ($C_{14}H_{30} >99,0\%$, SigmaAldrich)
ciklohexán (C_6H_{12} 99,5%, SigmaAldrich)
etanol abs. (CH_3CH_2OH , $\geq 99.8\%$, Panreac Company)

4.2 Berendezések és szintézismódszerek

4.2.1 A mechanokémiai kezelésekhez használt berendezés

Az őrléshez egy 150 W teljesítményű Retsch MM 400-as típusú kétkarú rázómalmot használtunk. A malomban két darab 50 cm^3 térfogatú acél őrlőtégely található, amelyek egyenként egy-egy 25 mm átmérőjű ($\sim 8,2\text{ cm}^3$ térfogatú), 60 gramm tömegű acélgolyót tartalmaztak (4.1 ábra). A malomban minden alkalommal állandó golyó/minta (100:1) tömegarány alkalmazása mellett őrlöttük a kiindulási anyagainkat. Az őrlött minták tömege ily módon minden esetben 0,6 g volt.



4.1 ábra Az őrlések során használt kétkarú rázómalom és a hozzátartozó őrlőtégelyek.

4.2.2 Réz nanorészecskék előállítása

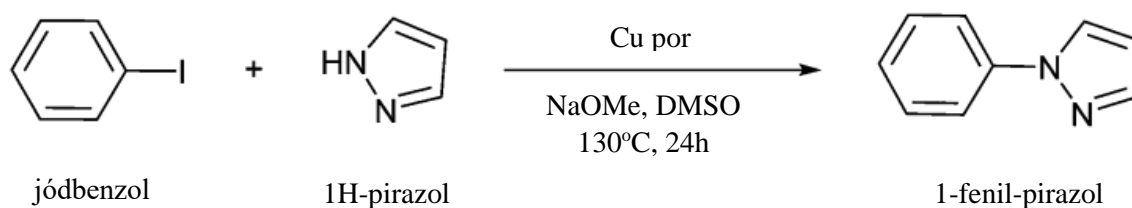
Réz nanorészecskéket kétféleképpen, száraz és nedves őrléssel állítottunk elő. A száraz őrlés során semmiféle adalékanyagot nem adtunk az őrlőni kívánt anyaghoz és

állandó őrlési paraméterek mellett (szobahőmérséklet, 100:1 golyó/minta tömegarány, 2 h őrlési idő) az őrlési frekvenciát 3 és 21 Hz között szisztematikusan változtattuk.

Nedves őrlés során a kiindulási rézporhoz különböző minőségű adalékanyagokat: oleil-amint (OAm), etilén-glikolt (EG) és dimetil-szulfoxidot (DMSO) adtunk állandó őrlési paraméterek (szobahőmérséklet, 100:1 golyó/minta tömegarány, 2 h őrlési idő) mellett. Az adalékanyagok jelenlétében végrehajtott szintézisek során a száraz őrlések során szerzett tapasztalatok alapján (részletesen ld. 5.1 fejezet) állandó, 12 Hz-es frekvenciát alkalmaztunk és szisztematikusan változtattuk a hozzáadott adalékanyagok mennyiségét 1 és 100 μL között.

A szintézist követően a termékeket desztillált vízzel és acetonnal mostuk majd inert atmoszféra (N_2 gáz) alatt, zárt mintatartóban tároltuk.

Az őrlés során hozzáadott adalékanyagok hatását a réz nanorészecskék katalitikus aktivitására jódbenzol és 1H-pirazol Ullmann-típusú reakciójával teszteltük:



A katalitikus tesztreakció során 5 mmol jódbenzolt, 7,5 mmol pirazolt, 10 mmol bázist (NaOMe) valamint 0,2 mmol katalizátort (Cu-por illetve őrlemény) feloldottunk 5 mL DMSO-ban majd az elegyet 24 órán keresztül folyamatosan kevertettük 130°C-os olajfürdőben. A reakció követésére és a termékek beazonosítására Hewlett-Packard 5890 Series II típusú gázkromatográfot használtunk. A gázkromatográf lángionizációs detektorral és 50 m hosszú kapillárkolonnával (Agilent HP-1) rendelkezett. A mérések során a hőmérsékletet lépcsőzetesen emeltük 100°C-ról 180°C-ra. A kiindulási anyagok és a termékek mennyiségének meghatározásához belső standardként benzolt használtunk.

4.2.3 Nikkel nanorészecskék előállítása

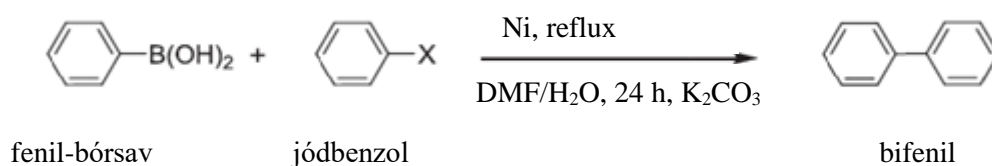
A Ni nanorészecskék előállítására kétlépéses szintézismódszert alkalmaztunk, a hidrazinnal lejátszódó redukciót kombináltuk a prekursor mechanokémiai előkezelésével.

Első lépésként a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ prekuzort állítottuk elő nikkel-szulfát és nátrium-hidroxid reakciójával. 20 g kristályos nikkel-szulfátot ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 60 mL vízben feloldottunk, majd ezt összekevertük 28 g, 80 mL vízben feloldott nátrium-hidroxiddal. Összekeverés után

a terméket azonnal szűrtük és desztillált vízzel mostuk. A reakció során keletkező $\text{Ni}(\text{OH})_2$ kristályvizét el kellett távolítani, ugyanis tapasztalataink szerint az csökkentette az őrlés hatékonyságát, feltehetően a kiindulási anyag tégely falára történő feltapadása miatt. A kristályvizes $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -t ezért 1 órán keresztül 120°C -os hőkezelésnek vetettük alá. A vízmentesített prekursor $\text{Ni}(\text{OH})_2$ őrlési idejét állandó őrlési frekvencia (12 Hz) mellett 5 és 240 perc között változtattuk.

Az őrlött nikkelt-hidroxidból etanolos közegben hidrazinos redukcióval állítottuk elő a nikkelt nanorészecskéket. 2,8 mmol (0,26 g) nikkelt-hidroxidot szuszpendáltattunk $12,5\text{ cm}^3$ etil-alkoholban, ugyanilyen mennyiségű alkohollal elegyítettünk 56 mmol (2,8 g) hidrazin-monohidrátot (ez 20-szoros N_2H_4 felesleget jelentett). A két oldatot összeöntöttük, és 50°C hőmérsékleten 4 órán keresztül kevertettük. A keletkezett terméket desztillált vízzel és acetonnal mostuk. A mintákat a fentebb már ismertetett módon inert atmoszféra alatt tároltuk felhasználásukig.

Az előállított Ni nanorészecskék katalitikus aktivitását Suzuki-Miyaura reakcióban teszteltük.



A katalitikus tesztreakció során a reakcióelegyet, ami 1 mmol jódbenzolt, 1,2 mmol fenil-bórsav, 2 mmol K_2CO_3 -ot és 0,15 mmol fém nikkeltkatalizátort tartalmazott, 5 cm^3 DMF és 1 cm^3 H_2O elegyéhez adtuk, majd 24 órán keresztül kevertettük reflux alkalmazása mellett. A termékek azonosítása fentebb már bemutatott gázkromatográfiás berendezéssel történt, belső standardként etanolt alkalmaztunk. A kolonnát ebben az esetben is lépcsőzetesen fűtöttük fel, 90°C -ról 250°C -ra.

4.2.4 Két- és háromfémű nanorészecskék előállítása

A Cu/Sn és Ni/Sn kétfémű részecskék előállítása során a megfelelő reaktánsok 1:1 molarányú, 0,6 g tömegű elegyét (ld. 4.1 táblázat) őrlöttük különböző adalékanyagok hozzáadása mellett.

A szintéziseket először száraz őrléssel próbáltuk meg elvégezni, de ez a kísérlet a termékek tégely falára történő feltapadása miatt meghiúsult. Ezért a kétfémű nanoré-

szecskék szintézisét különböző, a kiinduláskor folyékony, illetve szilárd halmazállapotú adalékanyag jelenlétében hajtottuk végre. A felhasznált folyékony adalékanyagok az oleil-amin (OAm), az etilén-glikol (EG), a polietilén-glikol (PEG) és a n-heptán voltak, amelyek hozzáadott térfogatát 50 és 500 μL között szisztematikusan változtattuk.

Szilárd adalékanyagokként a nátrium-kloridot (NaCl), a cetil-trimetil-ammonium-bromidot (CTAB), a polivinil-pirrolidont (PVP) és a nátrium-dodecil-szulfátot (SDS) használtunk, a hozzáadott mennyiséget az őrölni kívánt minta tömegszázalékában megadva 0,5 és 5 tömegszázalék között szisztematikusan változtattuk.

Minden őrlési paramétert állandó értéken tartottunk (szobahőmérséklet, 100:1 golyó/minta tömegarány, 2 h őrlési idő, 12 Hz őrlési frekvencia). Az őrleményeket desztillált vízzel és etanollal mostuk, majd inert atmoszféra alatt tároltuk.

A Cu/Sn rendszernél a legkisebb nanorészecske aggregátumokat eredményező adalékanyag mennyiségek alkalmazásával Cu/Ni/Sn háromfémű nanorészecskéket is megkíséreltünk előállítani. A fémeket minden esetben 1:1:1 molarányban mértük be (4.1 táblázat).

4.1 táblázat A két és háromfémű részecskék őrléséhez bemért kiindulási fémek tömege.

	Cu/Sn	Ni/Sn	Cu/Ni/Sn
Ni (g)	—	0,198	0,146
Sn (g)	0,390	0,402	0,296
Cu (g)	0,210	—	0,158
össztömeg (g)	0,600	0,600	0,600

4.3 Szerkezetvizsgálati módszerek

4.3.1 Röntgendiffraktometria (XRD)

Az XRD mérések során a mintát monokromatikus röntgenforrással világítottuk meg, az erősítő és gyengítő interferenciáknak köszönhetően az anyagokra jellemző diffrakciós mintázatot kaptunk. Az XRD mérésekkel a reflexiók és azok Miller-indexelése PCPDFWIN (2.01 verzió) programmal végezhetük el, amely a JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data – 1998) adatbázist használta. A reflexiók félértékszélességének és a kristályrészecskék átlagos átmérőjének

(primer részecskeméret) meghatározásához az Xpowder (2004.04.47 PRO verzió) nevű szoftvert alkalmaztuk. A részecskék átlagos kristálméreteit a legintenzívebb visszaverődések alapján számoltuk. A röntgenfelvételeink egy Rigaku MiniFlex II típusú porröntgen diffraktométerrel készültek 5° és 85° közötti (2Θ) tartományban, $4^\circ/\text{perc}$ szkennelési sebességgel, $\text{CuK}\alpha$ sugárzást ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) alkalmazva. A primer részecskék átlagos részecskeátmérőjét (τ) a Scherrer-egyenlettel számoltuk:

$$\tau = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4.1)$$

ahol β a mintára meghatározott vonalszélesség, $\beta = \beta_s - \beta_0$ (β_s a csúcs félértékszélessége, β_0 a makrokristályos anyagra kiszámított vonalszélesség), k a részecske alakjára jellemző állandó, λ az alkalmazott röntgensugár hullámhossza és θ a kristálysíkok és beesési sugár által bezárt szög. A Scherrer-egyenletben $k = 0,9$ -es alaktényezőt vettünk figyelembe, amely gömbalakú szimmetrikus kristályokat feltételez.

4.3.2 Infravörös (IR) spektroszkópia

A Fourier-transzformált infravörös (FT-IR) spektrumokat egy JASCO FT/IR-4700 típusú, DTGS (deuterált triglicin-szulfát) detektorral felszerelt infravörös spektrofotométerrel vettük fel diffúz reflexiós üzemmódban, KBr háttérrel használva. Egy spektrumot 256 interferogramból állítottunk elő, a $4000\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományban, 4 cm^{-1} felbontással.

4.3.3 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A SEM (*Scanning Electron Microscopy*) méréseinkhez egy Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkópot (18 kV gyorsító feszültséggel) használtunk. A pásztázó elektronmikroszkóp felbontóképessége kisebb, mint a transzmissziós elektronmikroszkópé, azonban ez a módszer nagyobb területről ad információt, így lehetővé teszi a nanoszerkezetű anyagok felszínének, morfológiájának vizsgálatát.

A pásztázó elektronmikroszkópiás mérések során egy elektronforrásból (katód) származó elektronnyalábot gyorsítunk, és a minta irányába vezetünk. A gyorsított elektronokat egy elektromágneses lencserendszerrel fókuszáljuk. Ezzel a fókuszált nyalábbal pontról pontra végigpásztázzuk a minta vizsgált területét, ahol az elektronnyaláb kölcsönhatásba lép a minta anyagával. A kölcsönhatás közben többféle jel keletkezik,

amelyeket a megfelelő detektorral és egy számítógépes apparátus segítségével rekonstruálva áll elő a kép.

A mintáinkat szilícium mintatartóra kétoldalú ragasztóval rögzítettük, és a vizsgálat előtt aranygőzöléses technikával 3-4 nm vastagságú aranyréteget kondenzáltattunk a felületükre. Erre azért volt szükség, hogy a mérés során a minta ne töltődjék fel elektronokkal és élesebb, jobb minőségű képeket lehessen készíteni a morfológia vizsgálatához.

4.3.4 Energiadisziperzív röntgenspektrométeres analízis (EDX)

Az elektronmikroszkóphoz csatolt Röntec QX2 energiadisziperzív (*Energy Dispersive X-ray analysis* – EDX) mikroanalitikai rendszer segítségével a termékek elemösszetételét és elemtérképét határozhatjuk meg. Ez az elemanalitikai eljárás, az elektronsugárzás által a mintából kiváltott és annak atomjaira jellemző, karakterisztikus röntgensugárzás energiájának vizsgálatán alapul. Az energiadisziperzív spektrométerekben nagy tisztaságú germániumkristály vagy kevés lítiummal kevert szilíciumkristály detektorok találhatók. Ezek elektromos árammá alakítják a röntgensugárzást annak energiájától függően, így adva a számítógépek számára feldolgozható jelet. Többfémes nanorészecskék esetén az XRD eredmények megerősítésére is alkalmas a technika, az elemeloszlásból ugyanis jól látható, hogy ötvözet vagy a fémek fizikai keveréke keletkezett.

4.3.5 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A transzmissziós elektronmikroszkóp (*Transmission Electron Microscopy* – TEM) kiválóan alkalmas a nanoméretű anyagok vizsgálatára. Sok szempontból hasonlít az áteső fényt alkalmazó optikai mikroszkóphoz, mivel itt is a mintán áthaladó elektronokkal képalkotó lencsék segítségével, valódi, nagyított képet állítunk elő. A mikroszkópban egy elektronforrás (katód) segítségével elektronnyalábot állítunk elő, amit gyorsítunk és egy elektromágneses lencserendszer segítségével a mintára irányítunk. A képalkotás során, a mintán áthaladó elektronok egy fluoreszcens ernyőre vagy egy CCD kamerára vetülnek. Mintáinkat egy FEI Tecnai G2-20 X-Twin típusú, 200 kV gyorsítófeszültségű elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. A mérésekhez a minták etanolos szuszpenzióját egy szénhártyával bevont rézrostély hordozóra (*grid*) cseppentettük fel.

4.3.6 Dinamikus fényszórásmérés (DLS)

Az aggregálódott részecskék átlagos méreteloszlásának a meghatározására egy Malver NanoZS típusú dinamikus fényszórás (*Dynamic Light Scattering*, DLS mérő berendezést) alkalmaztunk, amelynek a fényforrása egy 4 mW-os teljesítményű HeNe lézer volt. Az eljárás alapja az a tény, hogy a folyadékokban lévő részecskék Brown mozgást végeznek és sebességük a Stokes-Einstein egyenlet szerint függ a részecskék sugarától. (Megjegyezzük, hogy ehhez gömb alakú részecskéket feltételezünk és a DLS méréseknél minden esetben ez is történik.)

$$D = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad (4.2.)$$

ahol D a diffúziós koefficiens, k a Boltzmann állandó, T az abszolút hőmérséklet, η a közeg dinamikus viszkozitása és r a részecskék sugara.

Vizsgálataink során az ún. átlagos hidrodinamikai átmérőt (*Z-average*) határoztuk meg, ami egy olyan gömb átmérője, amelynek megegyezik a diffúziós koefficiense a vizsgált részecske hidrodinamikai átmérőjével. A hidrodinamikai átmérő a részecskével együtt mozgó oldószerburok (szolvátburok) átmérője. A mérések során nagyszámú párhuzamos mérésből kaptunk méreteloszlás diagramokat. Az elsődleges számszerű forrás, amit a mérés során nyerhetünk az intenzitás szerinti eloszlás (I-PSD, *particle size distribution*) függvény, a másik, amelyet használtunk is, a szám szerinti eloszlás (N-PSD). Az átlagos hidrodinamikai átmérőt az I-PSD diagramok csúcsainak átlagolásával határozza meg a műszer.

A másik mennyiség, amit figyelembe vettünk, a polidiszperzitási index (PDI), amelyet a felvett méreteloszlás statisztikákból határoztunk meg. Értéke nulla és egy közötti érték és minél nagyobb az értéke, annál polidiszperzebb a minta. A DLS mérések előtti mintaelőkészítés során 1 mg vizsgálandó anyagot 5 mL etilén-glikolban szuszpendáltattuk majd ultrahangos kádban kevertettük kétszer 30 percig.

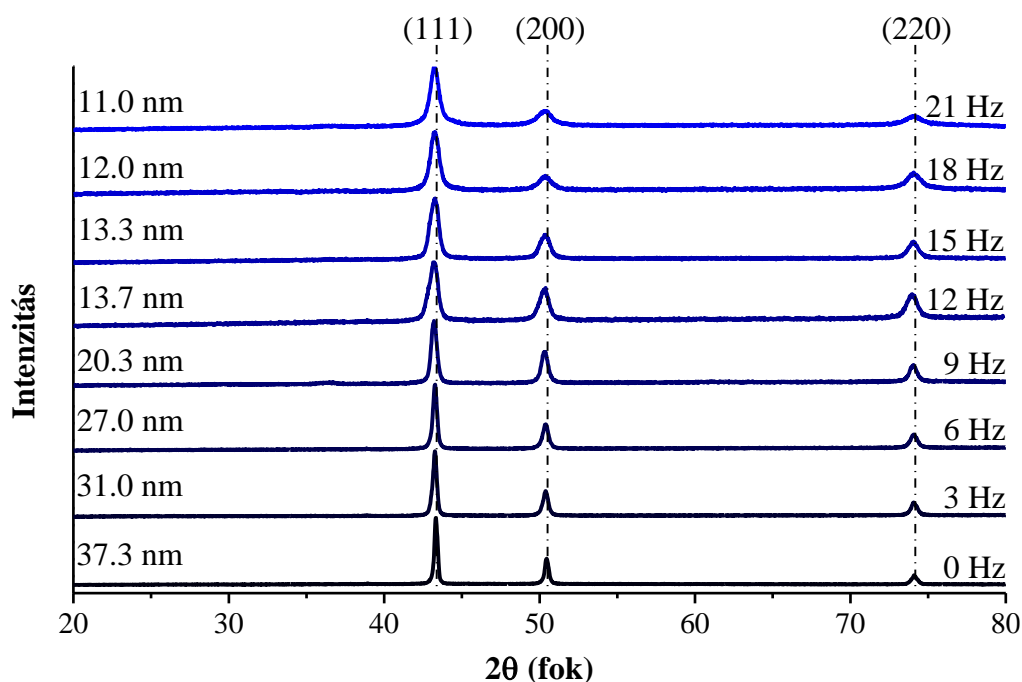
4.3.7 Fajlagos felület meghatározása

A fajlagos felületet nitrogén adszorpciós-deszorpciós méréssel, Quantachrome NOVA 3000 típusú gázszorpciós analizátorral határoztuk meg. A mérés előtt kb. 300 mg mintát 473 K-en, két órán át vákuumban előkezeltünk a felületi adszorbátumok eltávolítása érdekében. A fajlagos felület értékek meghatározása a Brunauer-Emmett-Teller (BET) egyenlet segítségével történt, a pórusméret eloszlás értékeket az izoterma deszorpciós ágából a Barrett-Joyner-Halenda (BJH) összefüggés alapján határoztuk meg.

5. Eredmények és értékelésük

5.1 Rézpor őrlése szárazon és adalékanyagok jelenlétében – Cu/Cu₂O nanokatalizátor előállítása

Az 5.1 ábrán a különböző frekvenciákon száraz őrléssel előállított rézporok porröntgen diffraktogramjait mutatjuk be. Az öröletlen minta a kereskedelmi forgalomban beszerzett rézpor, ennek diffraktogramját az 5.1 ábrán „0 Hz” felirattal jelöltük. A referencia diffraktogramon jól látható az elemi állapotban lapközéppontos köbös kristályszerkezetű rézre jellemző három reflexió 43,3°, 50,4° és 74,1° 2 θ értéknél, amelyek az (111), (200) és (220) Miller-indexű rácssíkokhoz rendelhetők (JCPDS#04-0836). A reflexiók félértékszélessége alapján a Scherrer-egyenletből az öröletlen minta primer részecske átmérője ~37 nm; ezzel szemben a gyártó <75 μ m szemcseméretet adott meg a termék leírásában. Az eltérés nyilván abból adódik, hogy a primer részecskék jelentős mértékben aggregálódott állapotban vannak jelen a szintézishez használt rézporban.



5.1 ábra A szárazon őrlött rézpor porröntgen diffraktogramjai az őrlési frekvencia függvényében; bal oldalon a Scherrer-egyenletből számított primer részecskeátmérők láthatók (őrlési idő 2 h; állandó golyó/minta tömegarány: 100/1).

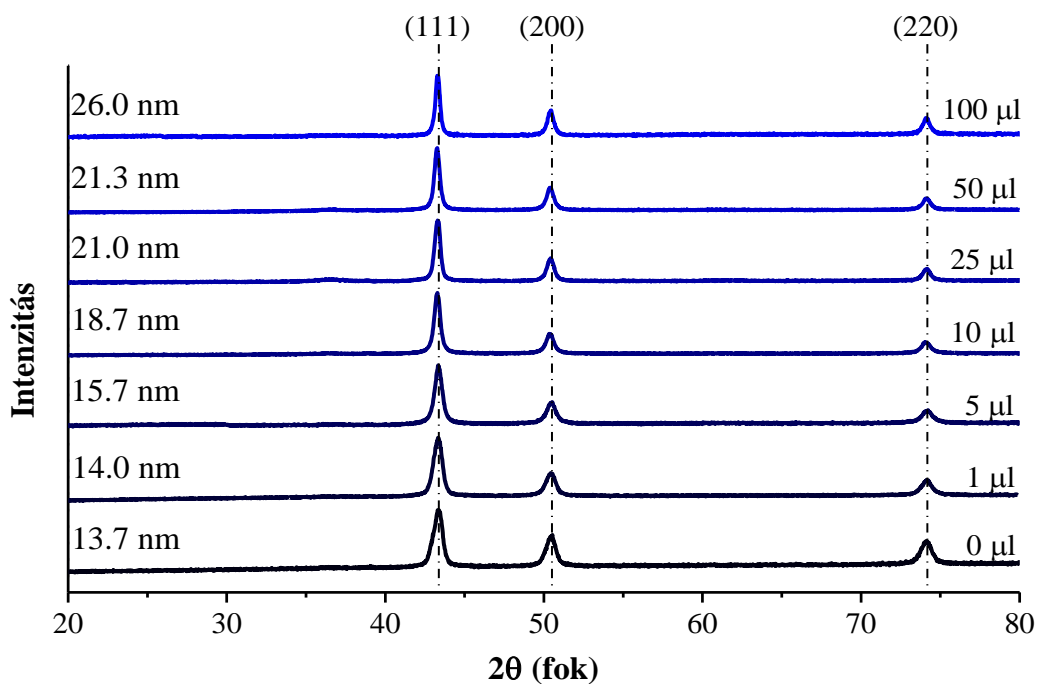
A különböző frekvenciákon őrlött rézporok diffraktogramjait összehasonlítva megállapítható, hogy a réz lapközéppontos köbös kristályszerkezete az őrlést követően is sértetlen maradt, a diffraktogramokon csak a rézre jellemző reflexiók figyelhetők meg. Szennyeződések, illetve esetleges oxidációs termékek (pl. Cu₂O vagy CuO, amelyek

nagymértékű képződését tapasztaltuk kísérleteink kezdeti fázisában, amikor Cu nanorészecskéket hidrazinos redukcióval kíséreltünk meg előllítani Cu(II)-sókból) a száraz őrlés során XRD-vel kimutatható mennyiségben nem keletkeztek. Hasonló eredményt kaptak rézpor levegőatmoszférán végrehajtott száraz őrlése során Madavali és mtsai [170], akik a termék oxigéntartalmának meghatározásával kimutatták, hogy az őrlemény felületén vékony oxidréteg képződik, amit XRD-vel nem volt lehetséges detektálni.

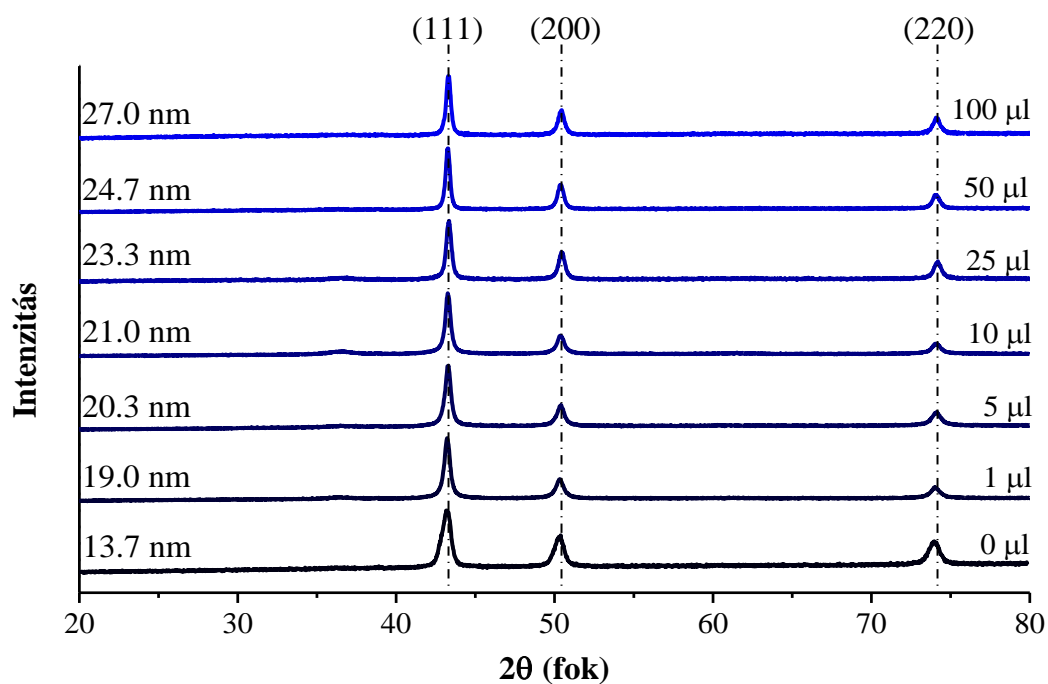
Az 5.1 ábra alapján az őrlési frekvencia növelésével növekszik a reflexiók félértékszélessége (FWHM). A primer részecskék (vagy koherensen szóró domének) mérete az őrlési frekvencia 3-ról 12 Hz-re történő növelésével monoton csökken. A frekvencia további növelésével adott őrlési paraméterek mellett további számottevő részecskeméret csökkenés nem érhető el. Ennek figyelembe vételével, az őrlőedények amortizációjának elkerülése érdekében 21 Hz-nél nagyobb frekvenciát nem alkalmaztunk, és optimális frekvenciának a 12 Hz értéket választottuk. A malom élettartamának növelése érdekében a további őrléseket ezen a frekvencián végeztük el.

A száraz őrlési kísérletek során azt tapasztaltuk, hogy a szintézisek befejeztekor a termék rézpor megtapadt és vékony fóliát képzett az őrlőedények belső falán. Ez nagyban megnehezítette az őrlemény eltávolítását a tégelyekből, csökkentve ezáltal a kinyerhető termék mennyiségét (száraz őrlés során pl. a termék közel fele ily módon „elveszett”). A kitapadás megakadályozására a továbbiakban különböző adalékanyagok hozzáadásával előkísérleteket végeztünk. Saját és az irodalomban leírt [171, 172] tapasztalatok alapján ugyanis különböző szerves folyadékok hozzáadása megakadályozhatja a kitapadást. Az előkísérletek alapján a minták megőrizték porkonzisztenciájukat, lehetővé téve a könnyebb kezelhetőséget. Ezt alkalmaztuk a további kísérletek során, amikor is háromféle szerves folyadékot próbáltunk ki őrlési adalékanyagként: oleil-amint (OAm), etilén-glikolt (EG) és dimetil-szulfoxidot (DMSO). Az alkalmazott folyadékok térfogatát 1-200 μl között szisztematikusan változtattuk. Az esetek többségében már akár 1 μl szerves folyadék is elegendőnek bizonyult a fóliaképződés elkerülésére. Ez több szempontból is előnyös volt számunkra, egyrészt könnyebbé vált a minta eltávolítása az őrlőtégelyekből, másrészt több őrleményt tudtunk ily módon kinyerni.

Az 5.2–5.4 ábrákon azoknak a termékeknek a diffraktogramjait mutatjuk be, amelyeket növekvő mennyiségű EG (5.2 ábra), OAm (5.3 ábra) és DMSO (5.4 ábra) hozzáadása mellett nyertünk. A diffraktogramok alapján megállapítható, hogy a réz EG és OAm hozzáadása esetében kizárólag, DMSO esetében fő tömegében elemi réz állapotban maradt hátra az őrlés végén is.

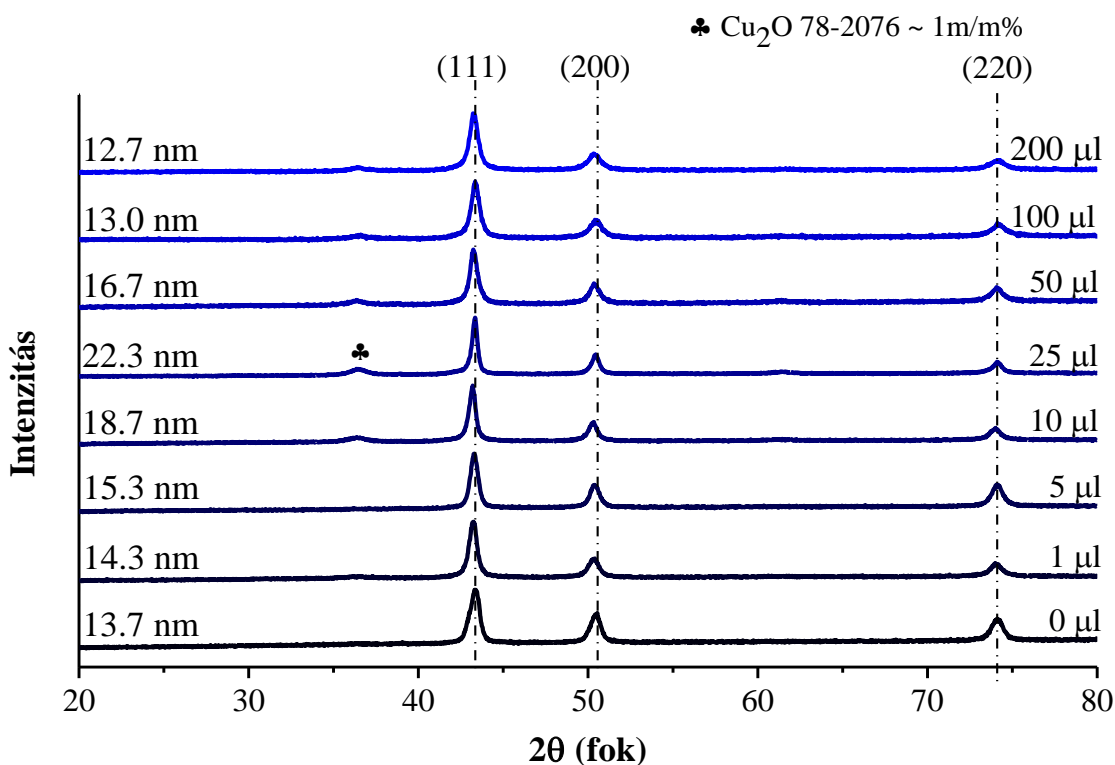


5.2 ábra Etilén-glikol jelenlétében őrlött rézpor porröntgen diffraktogramjai a hozzáadott adalékanyag mennyiségének függvényében; bal oldalon a Scherrer-egyenletből számított primer részecskeátmérőket tüntettük fel (őrlési idő 2 h, őrlési frekvencia 12 Hz; állandó golyó/minta tömegarány: 100/1).



5.3 ábra Oleil-amin jelenlétében őrlött rézpor porröntgen diffraktogramjai a hozzáadott adalékanyag mennyiségének függvényében; bal oldalon a Scherrer-egyenletből számított primer részecskeátmérőket tüntettük fel (őrlési idő 2 h, őrlési frekvencia 12 Hz).

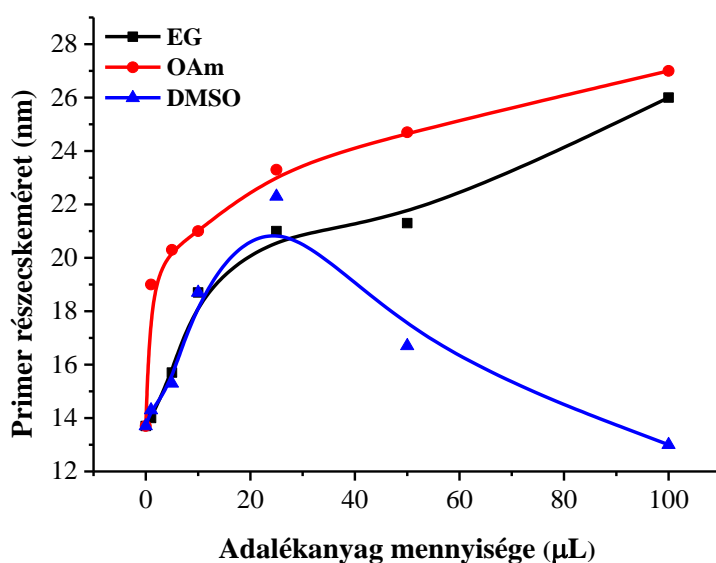
Az EG (5.2 ábra) és az OAm (5.3 ábra) hozzáadása után kapott termékek diffraktogramjai alapján megállapítható, hogy állandó őrlési paraméterek mellett a primer részecskék átmérője szisztematikusan növekszik a növekvő mennyiségű szerves adalékanyag hatására. A jelenség feltehető oka az, hogy az EG és az OAm hatékonyan képesek abszorbeálni az őrlési folyamat során a mintára ható mechanikai energia egy részét, és lényegesen csökkentették az őrlés hatékonyságát.



5.4 ábra A DMSO jelenlétében őrlött rézpor porröntgen diffraktogramjai a hozzáadott adalékanyag mennyiségének függvényében; bal oldalon a Scherrer-egyenletből számított primer részecskeátmérőket tüntettük fel (őrlési idő 2 h, őrlési frekvencia 12 Hz).

Az 5.4 ábra alapján megállapítható, hogy a rézpor őrlése DMSO adalékanyag jelenlétében alapvetően eltérő módon játszódik le, mint EG vagy OAm jelenlétében. Egyrészt a részecskeméret a növekvő adalékanyag mennyiséggel maximum görbe szerint változott (5.5 ábra), eltérően a másik két adalékanyag esetében tapasztalt telítési viselkedéstől. A legnagyobb részecskeméretet a 25 μL DMSO jelenlétében őrlött minták esetében tapasztaltunk. További fontos különbség az XRD-vel detektálható Cu_2O képződése DMSO jelenlétében: a Cu_2O megjelenése $36,4^\circ$ 2θ értéknél (JCPDS # 78-2076) egyértelműen megfigyelhető. Meglepő módon a Cu_2O képződése legnagyobb primer részecskemérettel rendelkező (tehát várhatóan legkisebb fajlagos felületű) nanorészecskék

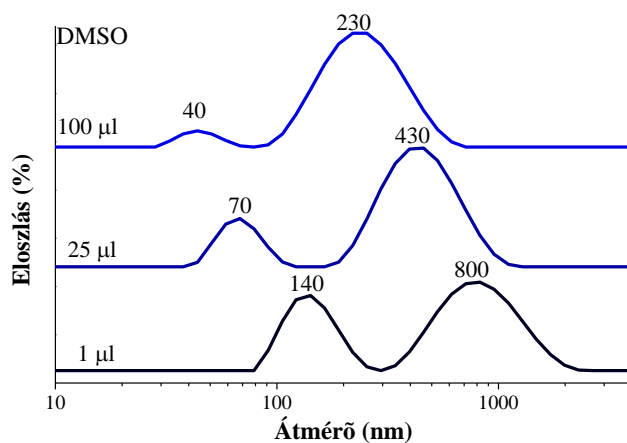
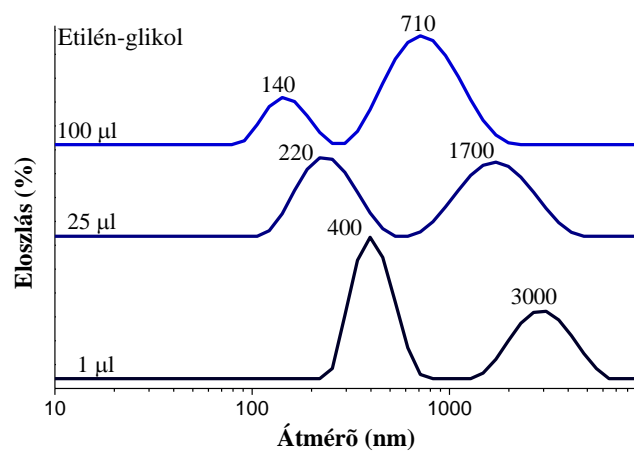
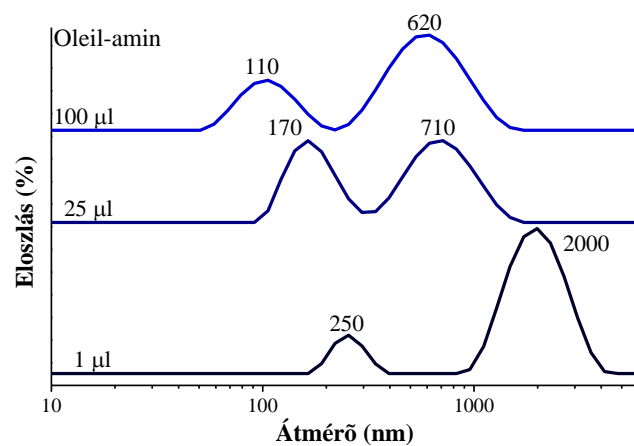
esetében a legnagyobb mértékű, ugyanis a legnagyobb intenzitású reflexiót 25 μL adalékanyag mennyiségnél figyelhettük meg. Ez az intenzitás már elegendően nagy volt ahhoz, hogy az integrált csúcsintenzitások meghatározása alapján a Cu_2O mennyiségét is becsülni tudjuk. Ennek alapján, a rendelkezésre álló irodalmi adatok felhasználásával [173] a réz(I)-oxid mennyisége (ha feltesszük, hogy a teljes Cu_2O mennyiség kristályos állapotú) a minta kb. 1 tömeg%-ának adódott. Ebből valószínűsíthető, illetve kémiai szempontból is várható, hogy a Cu_2O kristályok a Cu nanorészecskék felületén helyezkednek el. Ez egyúttal összhangban van a mások által száraz őrlés során megfigyelt felületi oxidképződéssel is [170].



5.5 ábra A Cu nanorészecskék primer részecskeméretének változása a hozzáadott adalékanyag térfogatának függvényében.

A következőkben a minták aggregációját dinamikus fényszórás (DLS) mérésekkel tanulmányoztuk. Összehasonlító mérésre nem volt lehetőségünk, ugyanis a szárazon őrlött mintákból nem tudtunk stabilis, nem ülepedő diszperziót előállítani a kapott nagyméretű részecskék miatt. Ezért ezeket dinamikus fényszórás méréssel nem tudtuk vizsgálni.

A már említett módon porszerű, különböző adalékanyagok jelenlétében őrlött minták azonban 1 órás folyamatos ultrahang besugárzással etilén-glikolban már sikeresen diszpergálhatónak bizonyultak, így alkalmasak voltak DLS vizsgálatokra. A mérések eredményeként néhány kiválasztott mintára kapott intenzitás szerinti részecskeméret eloszlási diagramot az 5.6 ábrán mutatjuk be.



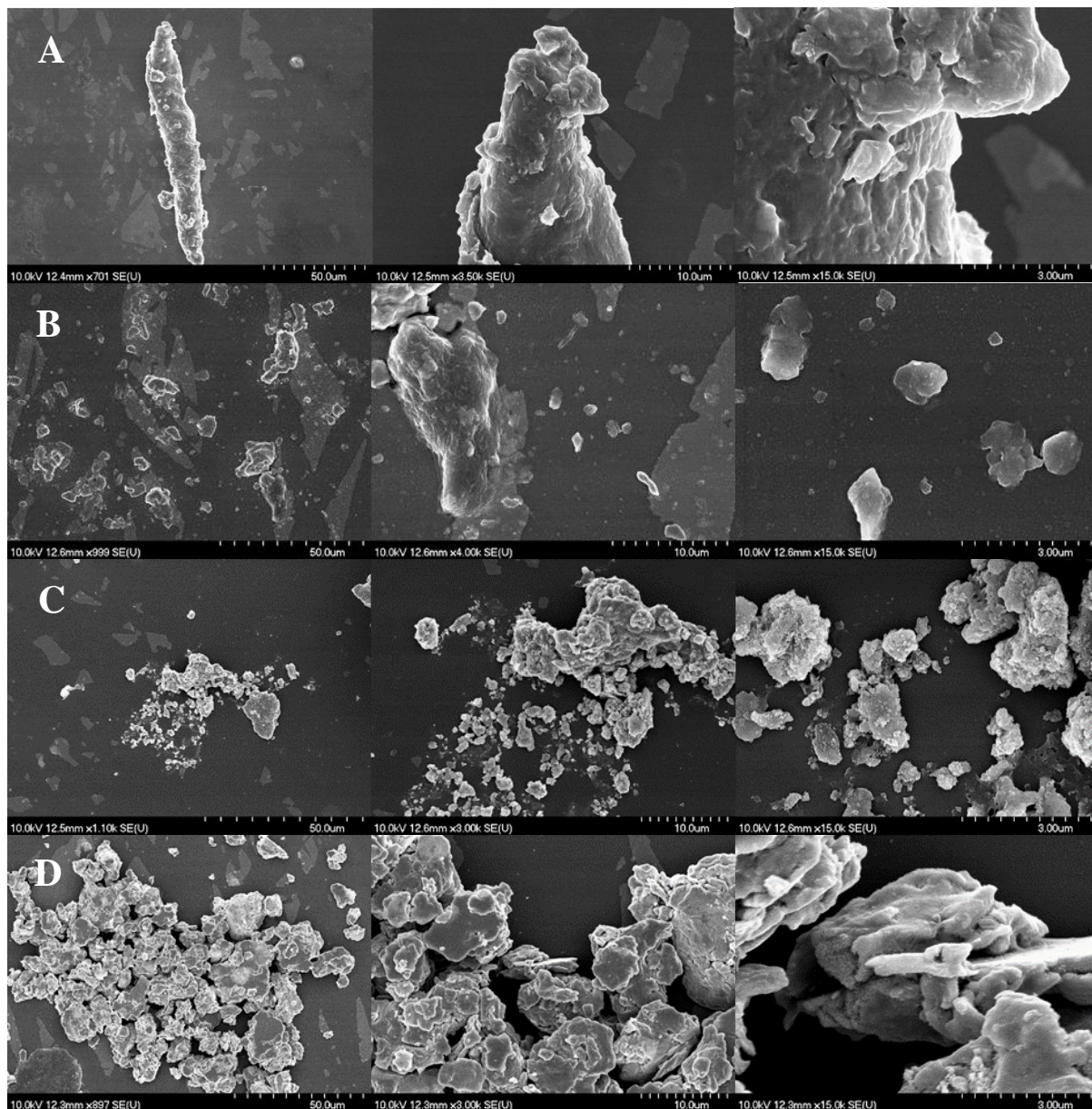
5.6 ábra A rázómalomban őrölt rézporból keletkezett, aggregálódott nanorészecskékre DLS mérésekből kapott részecskeméret eloszlások különböző adalékanyagok jelenlétében, néhány kiválasztott adalékanyag mennyiségénél. A nanorészecskékre 0,2 mg/mL koncentrációjú mintákat etilén-glikolban diszpergáltuk ultrahangos kezeléssel. A bemutatott adatok mintaként 2×6 mérés átlagai.

A 5.6 ábra alapján az eloszlási diagramok minden adalékanyagra és minden adalékanyag koncentrációnál bimodális részecskeméret eloszlást mutattak. Mind a nagyobb, mind a kisebb átlagos részecskeméretű aggregátumok szolvodinamikai átmérője csökken a növekvő adalékanyag mennyiséggel, és a kétfajta részecske mérete függ az adalékanyag minőségétől, ami arra mutat, hogy mind az aggregáció folyamata/mechanizmusa, mind a nagyobb aggregátumok darabolódása adalékanyag függő. A jelenséget a következőképpen értelmezhetjük. Az őrlés során a mechanikus energiaközvetítés két módon jöhet létre. Az egyik a porok és az őrlőközeg (a golyók, illetve az edények belső felülete) közötti közvetlen energiaátvitel. A másik lehetséges esetben a részecskék kinetikus energiájukat közvetett módon más részecskéknak adják át. A közvetlen energiaátadás rugalmatlan, a közvetett rugalmas ütközés révén valósul meg. Az előbbi esetben a lágy és elasztikus részecskék abszorbeálják az energia valamekkora hányadát, ami azok deformációjára fordítódik. A rugalmas és rugalmatlan kölcsönhatások eredője felelős mind a primer részecskék aggregációjáért a két különböző mérettartományban, mind a nagyobb aggregátumok széteséséért. OAm és EG jelenlétében ezek a mérettartományok 600-3000 nm és 100-400 nm közé esnek.

Az eloszlást DMSO jelenlétében szintetizált nanorészecskék esetében is bimodálisnak találtuk; a részecskék azonban jelentősen kisebbek, körülbelül 400-800 és 40-140 nm közötti méretűnek adódtak. 100 μ L DMSO jelenlétében már olyan mértékben dezaggregálódott részecskék is megfigyelhetők, amelyek mindössze néhány (3-5) primer részecskéből állnak. A DLS méréseink tehát azt látszanak igazolni, hogy az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között a DMSO kiváló stabilizálószer, amely az alkalmazott adalékanyagok közül a leghatékonyabban képes megakadályozni a *cold welding* vagy van der Waals kölcsönhatások eredményeként létrejövő aggregációt.

A méret- és a morfológiaváltozások követése érdekében felvettük az őrlött porok SEM képeit amelyeket az 5.7 ábrán mutatunk be. A szárazon őrlött minták részecskemérete az 50-200 μ m tartományban változott, ami nagyobb, mint a kiindulási por névleges részecskemérete (< 75 μ m). Ennek feltehetően az az oka, hogy a részecskék a *cold welding* jelenség és a mechanikus nyomófeszültség hatása miatt ellapultak. Nedves őrléssel a lekerekített élek sík morfológiája megmaradt; az átlagos szemcseméretetek azonban 30 μ m alá csökkentek minden adalékanyag esetében. Ez a hatás a legjelentősebbé a DMSO hozzáadásakor válik, ekkor a szemcsék nagyobb részének a mérete nem érte el a 10 μ m-t. Ezek a megfigyelések is látványosan jelzik a hozzáadott szerves oldószerek stabilizáló hatását. A SEM mérések során meghatározott SEM-EDX felvételek nem mutattak a

vasatomok kimutatási határt meghaladó mértékű jelenlétére, ami azt igazolta, hogy 12 Hz frekvencián az őrlőedények nem szennyezték be a kapott termékeket sem száraz, sem nedves őrlés alkalmazásakor.



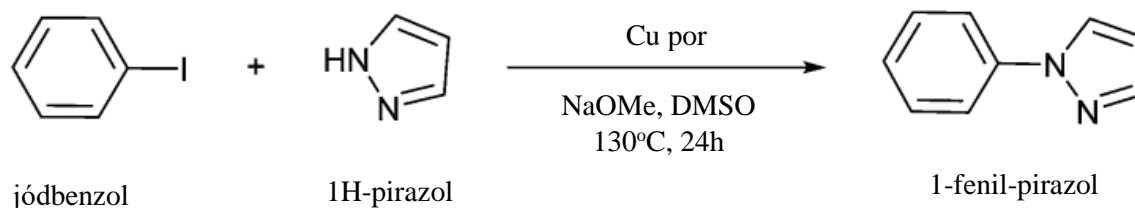
5.7 ábra A réz őrlemények SEM felvételei különböző nagyítások mellett: A – száraz őrléssel kapott minta, B-D: 25 μ L adalékanyag jelenlétében őrlött minták: B – oleil-amin, C – etilén-glikol, D – dimetil-szulfoxid.

A pirazol származékait biológiailag aktív heterociklusos vegyületekként széles körben alkalmazzák potenciálisan gyulladásgátló, antimikrobiális szerek, herbicidek vagy akár A3 adenzin receptor antagonisták szintézisében [174]. A mechanokémiai úton előállított Cu nanorészecskék katalitikus aktivitásának jellemzésére azokat egy pirazol

származék, az 1-fenil-pirazol Ullmann-típusú szintézisében (ld. 5.1 táblázat aláírása) teszteltük. A mérések során a kísérleti részben ismertetett körülményeket alkalmazva a katalizátortmentes reakciót hasonlítottuk össze a különböző katalizátorok (kezeletlen katalizátor, szárazon, illetve adalékanyag jelenlétében 12 Hz-en őrölt katalizátorok; adalékanyag mennyisége 25 μ L) hatékonyságát.

A katalizátor aktivitását a 24 óra alatt elért hozammal jellemeztük. Tapasztalataink szerint 24 óra alatt kizárólag (de legalábbis túlnyomó többségében) 1-fenil-pirazol képződött, hosszabb időtartamokat alkalmazva a hozam csökkenni kezdett, 48 óra reakcióidő elteltével minden esetben közel nullára esett vissza, feltehetően az elsődleges termék polimerizációja miatt. A reakcióelegyet 24 óra elteltével gázkromatográfiás módszerrel analizáltuk.

5.1 táblázat A különböző Cu-katalizátorok jelenlétében kapott kitermelés értékek a jódbenzol és 1H-pirazol Ullman-típusú reakciójában.



Katalizátor	Kitermelés (%)
Katalizátor nélküli reakció	0
Kezeletlen Cu-por	9
Szárazon őrölt Cu-por	28
EG jelenlétében őrölt Cu-por	14
OAm jelenlétében őrölt Cu-por	49
DMSO jelenlétében őrölt Cu-por	86

*5 mmol jódbenzol, 7,5 mmol pirazol, 10 mmol bázis (NaOMe), 5 mL DMSO,
130 °C olajfürdő, állandó kevertetés 24 h*

A kiindulási anyagok és a termék retenciós időit kereskedelmi forgalomban beszerzett sztenderdek felhasználásával határoztuk meg. A gázkromatogramok mennyiségi kiértékeléshez benzolt alkalmaztunk belső sztenderdként. A 24 órás reakcióidő elteltével kapott kitermeléseket az 5.1 táblázatban tüntettük fel.

A kezeletlen kereskedelmi rézpor csekély aktivitásúnak bizonyult, ezt azonban már száraz őrléssel is jelentősen javítani lehetett. A katalizátor aktivitásának további jelentős növekedését eredményezte a különböző adalékanyagok jelenlétében végzett nedves őrlés. Különösen szembeötlő ez a növekedés a DMSO esetében. Mint korábban már említettük, DMSO jelenlétében a Cu nanorészecskék felületén számottevő mennyiségű (mintegy 1 tömeg%) Cu_2O is kialakult a nedves őrlés során. Irodalmi adatok alapján a különböző Cu-ionok, különösen a Cu(I) jelenlétében a Cu-katalizátorok hatékonysága jelentősen növekszik az Ullmann reakcióban [175]. A DMSO jelenlétében szintetizált Cu nanorészecskék kitüntetett hatékonysága feltehetően ezzel áll összefüggésben.

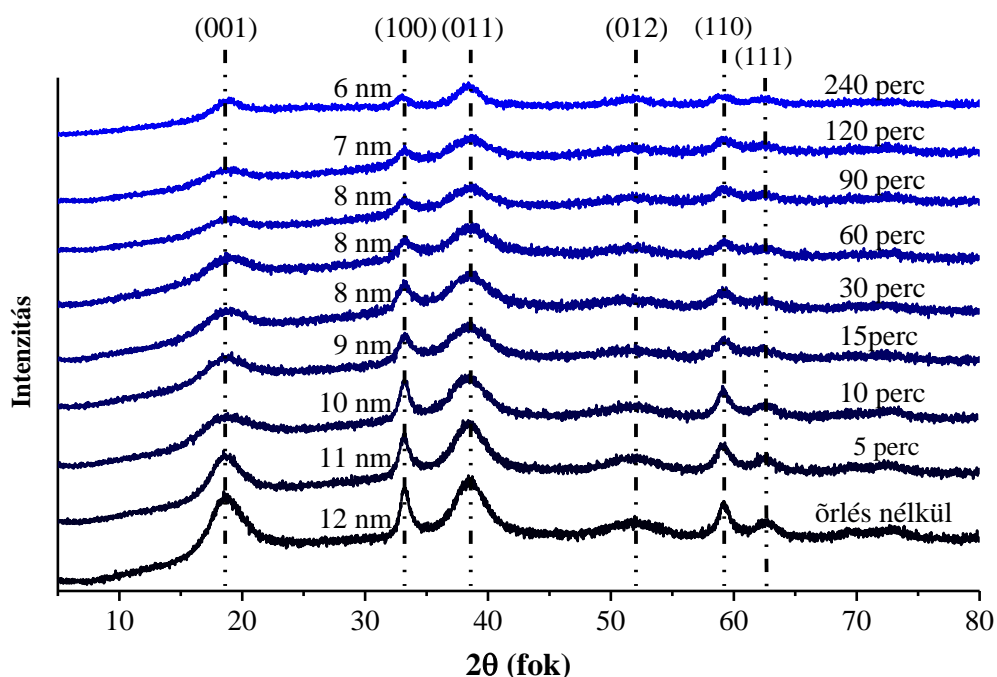
5.2 Ni nanorészecskék előállítása mechanokémiailag előkezelt Ni(OH)₂ prekursorból és a kapott termék katalitikus aktivitásának jellemzése

Amint azt az irodalmi áttekintésben bemutattuk, fém (pl. Ni) nanorészecskéket számos kutatócsoportban sikeresen szintetizáltak egy kiválasztott só (pl. NiCl₂) prekursor redukciójával (*bottom-up* módon). A másik igen gyakori eljárás a fém nanorészecskék mechanokémiai előállításán alapul (*top-down* módszerrel). Kísérleteink folytatásaként arra voltunk kíváncsiak, hogy a kétfajta közelítés kombinálása Ni nanorészecskék esetében, vajon milyen hatással lehet az előállított nanorészecskék szerkezetére, méretére, morfológiájára és katalitikus aktivitására. Munkahipotézisünk az volt, hogy a mechanokémiailag előkezelt Ni-prekursorból, nevezetesen Ni(OH)₂-ból hidrazinos redukcióval előállított Ni nanorészecskék tulajdonságait valamilyen módon befolyásolják a mechanokémiai előkezelés paraméterei. Ez lehetőséget adna arra, hogy a redukcióval előállított termék tulajdonságait az előkezeléssel finomhangoljuk. A Ni(OH)₂ redukcióját az irodalomban leírt recept alapján végeztük el [65], ezzel a módszerrel kapcsolatban egyébként már kutatócsoportunkban is szereztünk előzetes tapasztalatokat [176].

A mérések során először összehasonlítottuk a nikkelt-hidroxid kiindulási reagens és az abból előállított fém nikkelt-termékek röntgendiffraktogramjait. Ehhez először szilárd Ni(OH)₂-t állítottunk elő. Ennek során 0,1 M koncentrációjú vizes NiSO₄-oldathoz feleslegben NaOH-oldatot adtunk, a levált Ni(OH)₂ csapadékot szűrtük, desztillált vízzel mostuk és 120°C-on 1 órán át szárítottuk. A szárított terméket mozsárban előőröltük, és a felhasználásig zárt edényben tároltuk.

A mechanokémiai előkezelés során a mintát 12 Hz-es őrlési frekvencián, Retsch golyósmalomban megőröltük. Az egyes őrlések során a golyó-minta tömegarányt (100) és a bemért minta tömegét (0,6 g) állandó értéken tartottuk, és az őrlési időt szisztematikusan változtattuk 5 és 240 perc között. Az így kapott őrlemények röntgendiffraktogramjait az 5.8 ábrán mutatjuk be. A kezdeti (nem őrölt) és az őrölt Ni(OH)₂ minták röntgendiffraktogramjain csak a vízmentes Ni(OH)₂ β polimorfjának (JCPDS # 74-2075) a 19,15°, 33,02°, 38,45° 51,9° és 62,6° 2θ értéknél a (001), (100), (011), (012), (110) és (111) Miller-indexekhez tartozó reflexiókat azonosíthatjuk. Melléktermékek képződése nem volt megfigyelhető. A reflexiók intenzitása az amorfizáció jeleként az őrlési idő növelésével fokozatosan csökkent, ezzel párhuzamosan a reflexiók féértékszélessége növekedett, és az ebből számított primer részecskeméret az őrlési idő növekedésével fokozatosan a kezdeti 12 nm-ről (őrletlen minta) 6 nm-re csökkent (240 min őrlési idő). Hangsúlyozni kell, hogy a

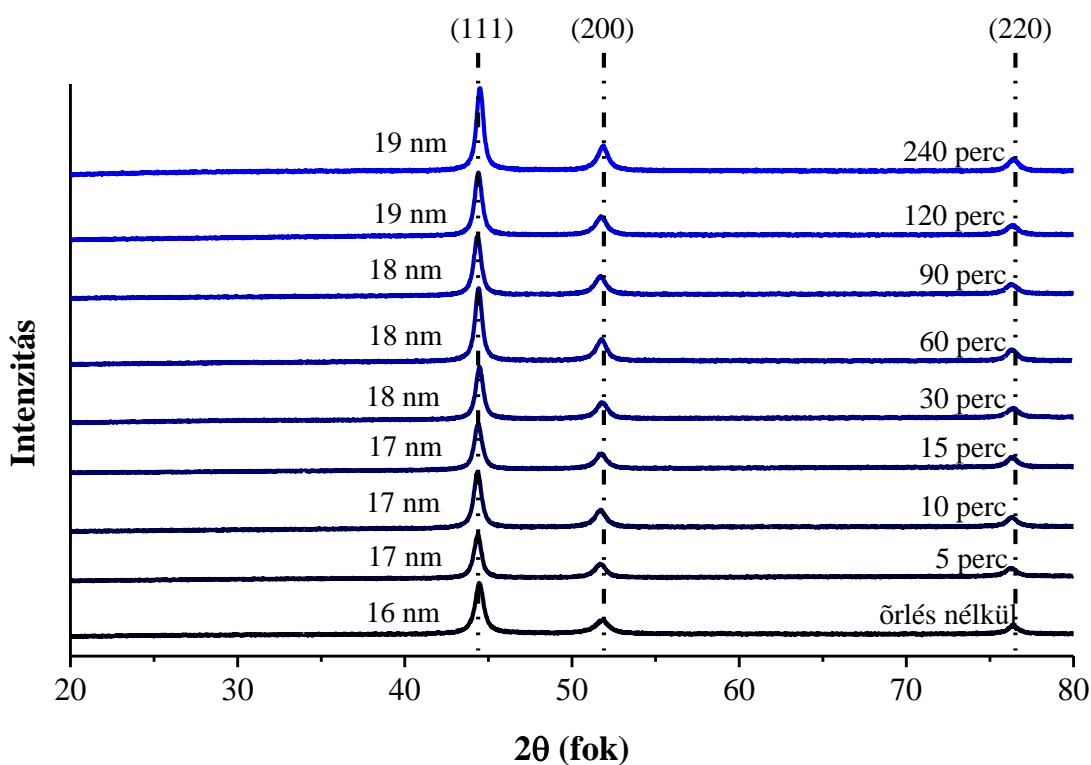
félértékszélesség alapján a Scherrer-egyenlet alapján általában meg lehet határozni a primer részecskék (vagy koherensen szóró domének) méretét. Ezek általában jó korrelációt mutatnak a transzmissziós elektronmikroszkópos módszerrel meghatározható (*subgrain*) mérettel. Ennek ellenére, amikor a port plasztikus deformációval állítjuk elő, mint esetünkben is, a keletkező törésvonalak miatt az XRD-ből a valódi primer részecskeméretnél valamivel kisebb részecskeméret számítható [177]. Az 5.8 ábrán feltüntetett részecskeméret csökkenés tehát (legalábbis részben) a kristallitoknak az őrlés hatására bekövetkező sérüléseinek is tulajdonítható.



5.8 ábra A mechanokémiai kezelésnek alávetett nikkél-hidroxid minták porröntgen diffraktogramjai különböző őrlési idők alkalmazásával, balra a Scherrer-egyenletből számolt primer részecskeátmérőket tüntettük fel.

A következő lépésben az őrléssel kezelt $\text{Ni}(\text{OH})_2$ prekursorokat etanolban szuszpendáltuk és hidrazin hússzoros feleslegével 50°C -on 4 órás reakcióidő mellett elemi nikkellé redukáltuk. A terméket szűrtük, desztillált vízzel és acetonnal mostuk és N_2 atmoszféra alatt tároltuk. A kapott Ni nanorészecskék diffraktogramjait az 5.9 ábrán mutatjuk be. Az összes minta esetében kizárólag az (111), (200) és (220) Miller-indexű három reflexió látható $44,5^\circ$, $51,9^\circ$ és $76,4^\circ$ 2θ értéknél, ami jellemző a laponcentrált kockarácsos szerkezetű Ni-re (JCPDS # 04-0850). Szennyeződésekkel kapcsolatos reflexiók itt sem voltak megfigyelhetők. Ehhez kapcsolódóan az itt be nem mutatott SEM-EDX mérések eredményei alapján oxigént nem lehetett kimutatni ezekben a mintákban. Ez egyrészt azt igazolja, hogy

a prekursor teljes mértékben redukálódott (nikkel-hidroxid nem maradt a termékben) másrészt azt mutatja, hogy a különböző manipulációk során a Ni nanorészecskék számottevő oxidációja sem játszódott le. A kristallitok méretében minimális változások figyelhetők meg, a félértékszélességből számított primer részecskeméret értékek 16 nm-ről 19 nm-re növekedtek az őrlési idő növekedésével (5.9 ábra). Ez a növekedés kicsiny, de a kísérleti hibahatárt meghaladó mértékű. Fontos megjegyezni, hogy a primer részecskeméret a redukciót követően jelentősen meghaladja a redukció előtti prekursor részecskeméreteket. Ez arra utal, hogy a redukció nem közvetlenül a primer részecske felületén játszódik le, és jelentős szerepet játszik benne a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mechanokémiai kezelése következtében megnövekedett fajlagos felülete. Ez az aktív helyek sűrűségét megnöveli [178], ami pedig elősegítheti a hidrazin reakcióját a felületi Ni-ionokkal, és ez okozhatja a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ prekurnál nagyobb méretű Ni kristályok kialakulását.

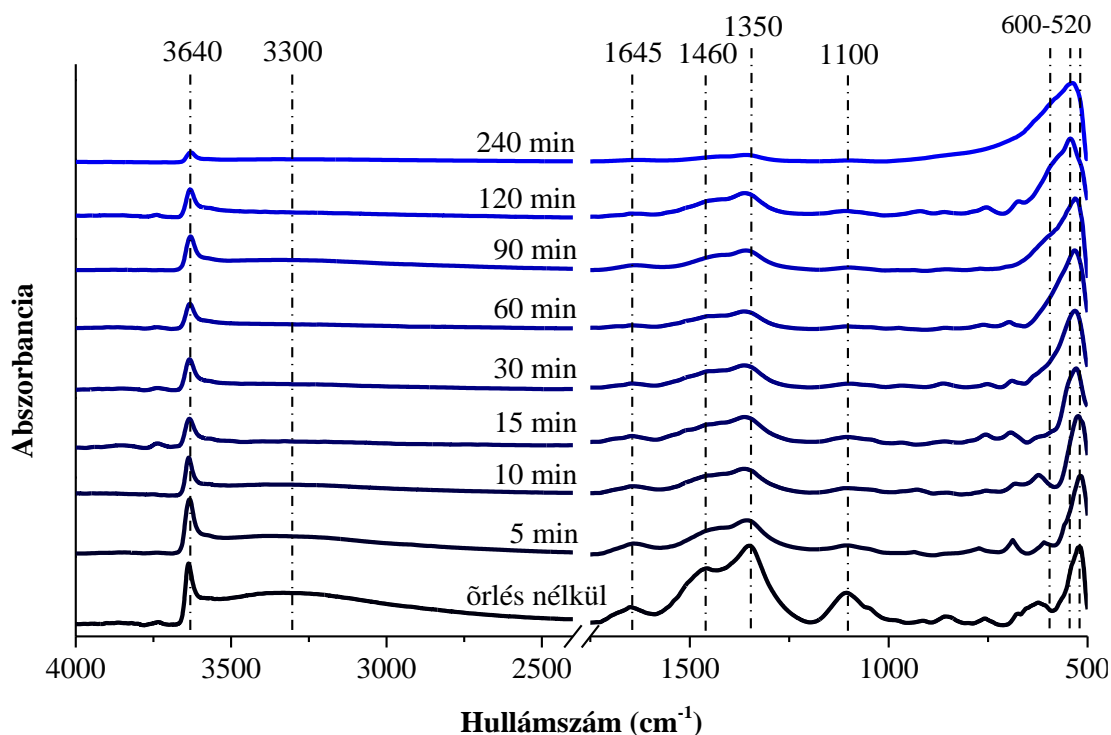


5.9 ábra A különböző ideig őrlött nikkel-hidroxidból előállított Ni nanorészecskék diffraktogramjai, középen a Scherrer-egyenletből számított primer részecskeátmérőket tüntettük fel.

A nikkel-hidroxid prekursorok szerkezeti deformációit FT-IR spektroszkópiával követtük. Az őrlés nélküli minták FT-IR spektrumán megfigyelhetőek a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ β polimorfot jellemző rezgések [180] (5.10 ábra). A 3640 cm^{-1} -nél lévő csúcs a fémhidroxidok

izolált OH csoportjainak nyújtó rezgéseivel függ össze, a 2700 cm^{-1} -nél található széles, 3000 cm^{-1} -ig terjedő sáv a hidrogénkötésű hálózathoz rendelhető.

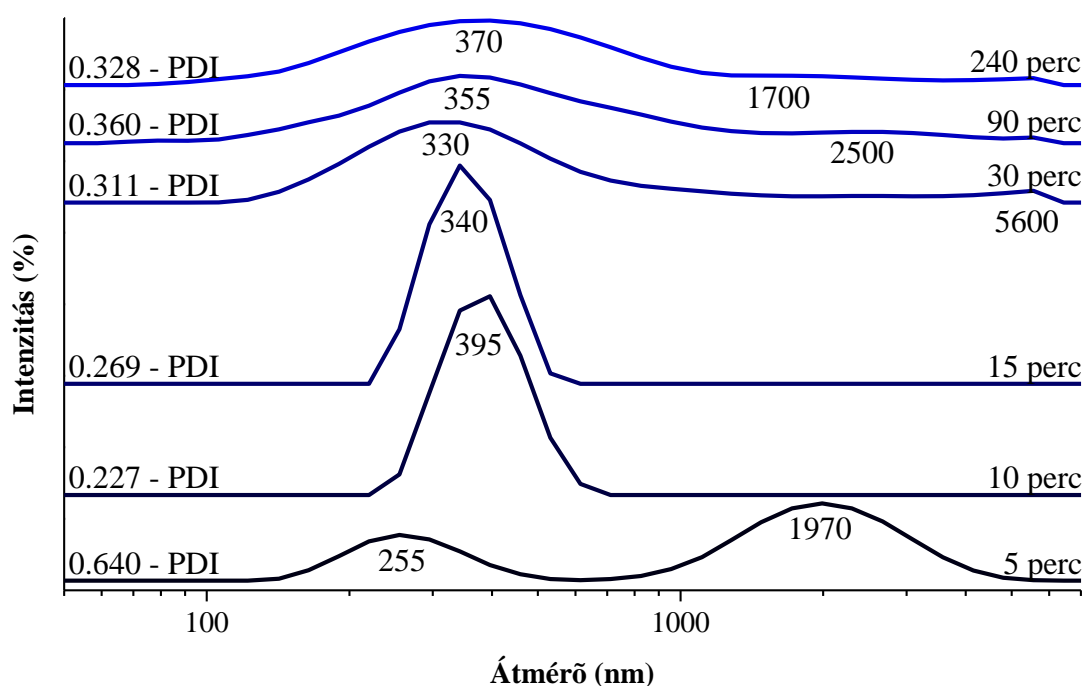
A vízmolekulák hajlítási módjának és a Ni–OH csoport nyújtó rezgésének sávjai 1645 cm^{-1} és 520 cm^{-1} hullámhosszon találhatók. A 1400 cm^{-1} körüli (1460 cm^{-1} és 1350 cm^{-1} közötti) csúcsok a levegőben lévő CO_2 -ból származó karbonáthoz rendelhető [180]. Az 1100 cm^{-1} körüli sáv feltehetően az SO_4^{2-} ν_3 sávja [181], és a mintában maradt szulfát ionokhoz rendelhető, azaz a prekursor előállítás során a szulfát ionokat nem sikerült teljesen eltávolítani a mosási folyamat során. Mivel az XRD mérések alapján sem karbonát sem szulfát nem azonosítható a mintákban, feltehető, hogy ezek csak elenyésző mennyiségben vannak jelen. Továbbá, a SO_4^{2-} és CO_3^{2-} ionokhoz rendelhető sávok intenzitása az őrlési idő növekedésével csökken, ami arra utal, hogy ezek az ionok nagyrészt a hidroxid részecskék külső felületén helyezkedtek el, és a mechanikus kezelés hatására eliminálódtak.



5.10 ábra A különböző ideig őrlött nikkel-hidroxid prekursor minták infravörös spektrumai.

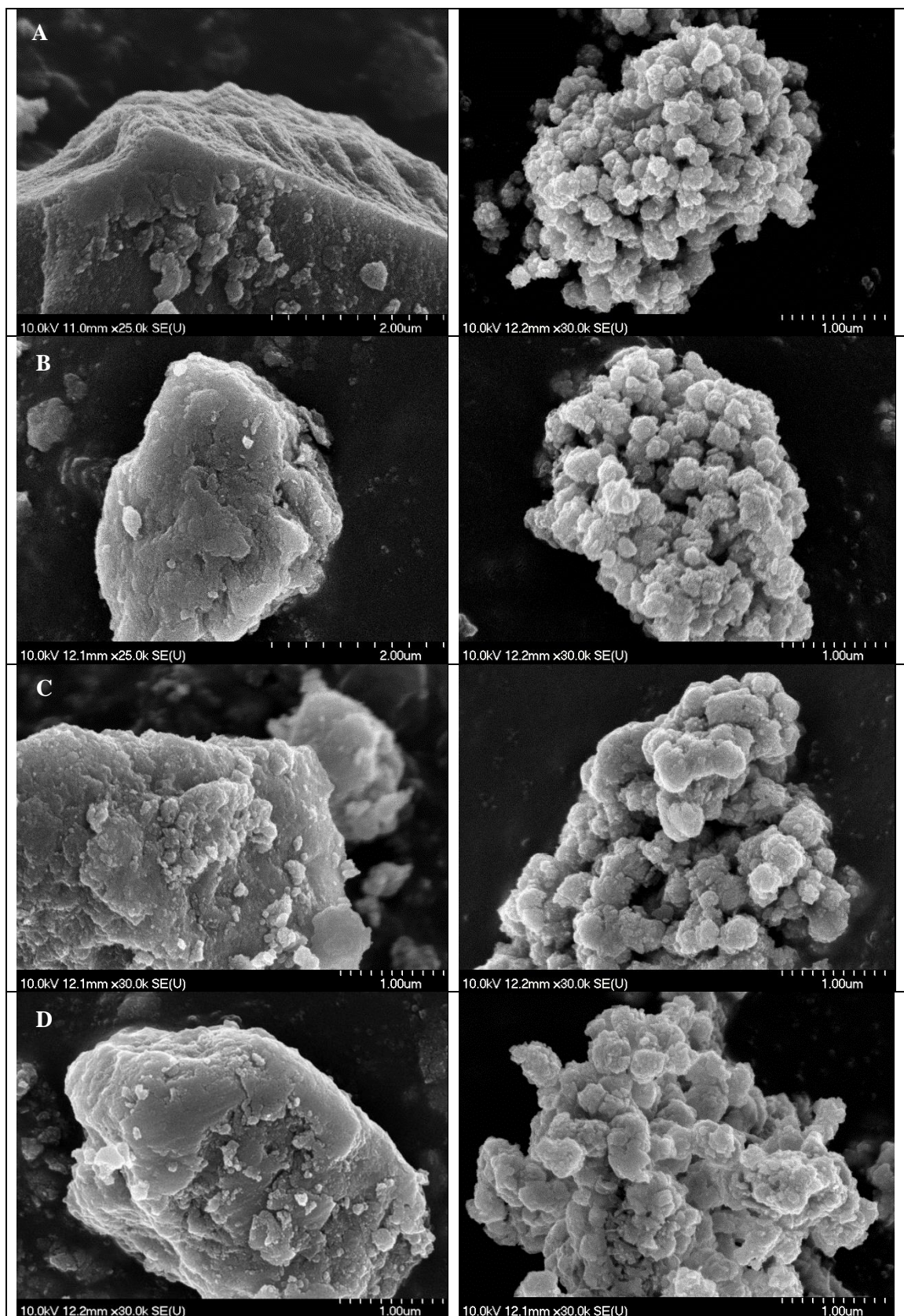
A továbbiakban a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ prekursor aggregációját vizsgáltuk DLS módszerrel; arra voltunk kíváncsiak, hogy az őrlés hogyan befolyásolja a prekursor részecskék aggregációját és darabolódását (5.11 ábra). A mintákat etilén-glikolban szuszpendáltuk 1 órás ultrahangos kezeléssel. A nem őrlött nikkel-hidroxid részecskék ilyen körülmények között nem voltak képesek stabilis, DLS mérésre alkalmas diszperzió létrehozására, emiatt azok DLS

vizsgálatát nem tudtuk elvégezni. Meglepő módon, már öt perc őrlés elegendőnek bizonyult ahhoz, hogy stabilis, nem ülepedő diszperzió jöjjön létre, ami ismételten rámutat arra, hogy az őrlés jelentős mértékben megváltoztatja a minta felületi tulajdonságait. Az 5 percig őrlött prekursor bimodális méreteloszlású és magas polidiszperzitási indexű (PDI). A mechanikai kezelés időtartamának további növelésével a bimodális eloszlás unimodálissá alakul (lásd pl. a 10 és 15 perces őrléseket). Az átlagos hidrodinamikai átmérő 400 nm alatti, és a PDI kevesebb, mint a felére csökkent. Hosszabb mechanikai kezelésnél a szekunder, vagyis aggregált primer részecskék mérete meghaladta az 1000 nm-t (a berendezés a 6000 nm-nél kisebb hidrodinamikai átmérőjű részecskéket képes egymástól megkülönböztetni), és a kevésbé aggregált szemcsék szélesebb méreteloszlást mutattak. Ez azt jelzi, hogy a 15 percnél hosszabb őrlés elősegítette a nagyobb aggregátumok képződését az aprózódott hidroxidrészecskék összeolvadásán keresztül [182].



5.11 ábra A különböző ideig őrlött nikkel-hidroxid minták DLS mérésekből kapott, intenzitással súlyozott méreteloszlási görbéi.

A fentiekkel azonos kísérleti körülmények között elvégeztük a Ni nanorészecskék szuszpenzióinak DLS vizsgálatát is. Az őrletlen $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -ból nyert mintára unimodális, 600 nm körüli hidrodinamikai átmérőt kaptunk. Ez az őrlött $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -ból kapott szuszpenziókra az előbbinél valamelyest kisebb, 250-450 nm közötti értéknek adódott, ami az őrlési idővel nem mutatott szisztematikus változást.



5.12 ábra A Ni(OH)_2 (balra) és a belőle előállított Ni nanorészecskék (jobbra) SEM felvételei; (A): őrlés nélküli; (B): 10 percig őrlött; (C): 30 percig őrlött; (D): 240 percig őrlött minták.

Az örletlen és különböző ideig örölt $\text{Ni}(\text{OH})_2$ minták és a belőlük előállított Ni nanorészecskék néhány SEM felvételét az 5.12 ábrán mutatjuk be. A SEM képek kvalitatívan alátámasztják az XRD és DLS mérésekből levonható következtetéseket. A kiindulási, őrlés nélküli $\text{Ni}(\text{OH})_2$ minta SEM képén 5-20 μm átmérőjű aggregálódott részecskék figyelhetők meg, amelyek éles kontúrú, jól látható szélekkel rendelkeznek. A prekursorban a primer részecskék nem figyelhetők meg egymástól elkülönülten. Az örölt minták szemmel láthatóan durvább felületűek, szélük kevésbé jól definiált, többnyire lekerekített, elmosódó. Ezek szemcsemérete jellemzően 5 μm alatti, lényegesen kisebb, mint az örletlen mintáé.

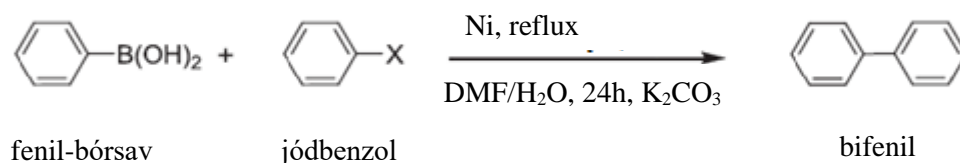
A redukcióval kapott Ni nanorészecskék morfológiája jelentősen eltér a prekursorétól, de nem változik szisztematikusan a prekursor őrlési idejével. Az elsődleges Ni nanorészecskék mintegy 100-300 nm átmérőjű, gömbszerű struktúrákká rendeződnek, amelyek további aggregációval néhány mikrométer átmérőjű, gömbszerű, szederre emlékeztető morfológiájú képződményekké állnak össze.

A fent előállított Ni nanorészecskék katalitikus tulajdonságainak vizsgálatához a jódbenzol és a fenil-bórsav Suzuki-Miyaura keresztkapcsolási reakcióját választottuk (ld. 5.2 táblázat aláírását). A reakció eredményeként a biaryl vegyületek egyik képviselője, bifenil képződik. Általában a biarylvegyületek figyelemre méltó biológiai aktivitással rendelkeznek, említést érdemelnek különböző agrokémiai alkalmazásaik, de rákellenes, vérnyomáscsökkentő és gyulladáscsökkentő hatásaikra is felfigyeltek. Ezek a vegyületek könnyen előállíthatók Ni-, Cu-, Pd-, Sn-tartalmú katalizátorokkal, így a Suzuki-Miyaura keresztkapcsolási reakcióval is [164-167].

A Suzuki-Miyaura katalikus reakciót a Kísérleti részben bemutatott módon végrehajtva, a különböző ideig előőrölt prekursorokból nyert Ni-katalizátorokkal kapott hozamokat az 5.2 táblázatban foglaljuk össze.

Az 5.2 táblázatban bemutatott adatok igazolják, hogy a nikkelt-hidroxid prekursor mechanokémiai kezelése jelentős mértékben befolyásolja a kapott Ni nanorészecskék katalitikus aktivitását. A prekursor minimális idejű, 5 percig végzett őrlése is jelentősen megnövelte a hozamot az örletlen mintához képest. Az őrlés 10 percre történő növelésének hatására elértük a maximális hozamot (90%). A őrlési idő további növekedése további hozamjavulást már nem okozott. Bár az XRD mérések alapján az örletlen és a különböző ideig örölt prekursorokból készített Ni nanorészecskék szerkezeti jellemzői között nincs szignifikáns eltérés, azok katalitikus aktivitása igen jelentősen eltér.

5.2 táblázat A különböző ideig előőrölt nikkel-hidroxid prekursorokból előállított Ni-katalizátorok jelenlétében kapott hozamok a fenil-bórsav és jódbenzol Suzuki-Miyaura típusú reakciójában.



Katalizátor	Hozam (mol%)
Katalizátor nélkül	3
Ni őrlés nélküli Ni(OH) ₂ -ből	48
Ni 5 percig őrzött Ni(OH) ₂ -ből	74
Ni 10 percig őrzött Ni(OH) ₂ -ből	90
Ni 15 percig őrzött Ni(OH) ₂ -ből	89
Ni 30 percig őrzött Ni(OH) ₂ -ből	89
Ni 90 percig őrzött Ni(OH) ₂ -ből	90
Ni 240 percig őrzött Ni(OH) ₂ -ből	90

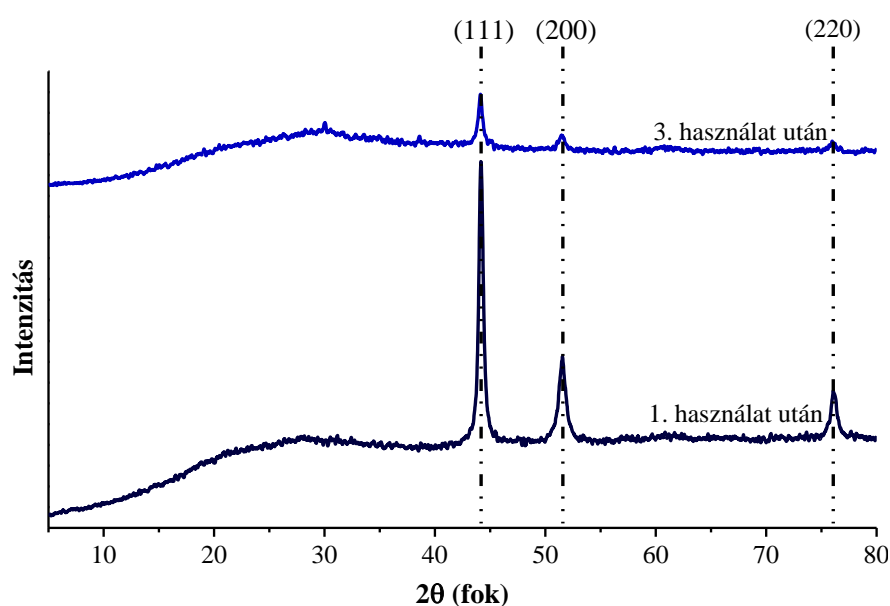
*1,0 mmol jódbenzol, 1,2 mmol fenil-bórsav, 2 mmol bázis (K₂CO₃),
0,15 mmol katalizátor, 5 mL DMF és 1 mL H₂O, 24 h reflux*

A katalitikus teljesítmény javulása valószínűleg az előörölés során mechanikusan kiváltott kristályhibákkal hozható összefüggésbe, amelyek a kísérleti adataink tanúsága szerint valamilyen mértékben megmaradnak a hidrazinos redukciót követően is. Kísérleti eredményeink azt mutatják, hogy a katalizátor prekursorának „előélete” megmutatkozik a végtermék katalitikus aktivitásában.

A katalitikus aktivitás változásának kézenfekvő magyarázata lehet a fent leírt szerkezeti paraméterek mellett azok fajlagos felülete közötti különbség. Az 5.3 táblázatban néhány kiválasztott minta fajlagos felület értékeit mutatjuk be. A kapott adatok alapján a Ni nanorészecskék fajlagos felülete szűk tartományban (10-30 m²/g) változik, és nem mutatható ki összefüggés a fajlagos felület és a katalitikus aktivitás között. Hasonló mondható el a pórustérfogat és a pórusátmérő változásával kapcsolatban is. A katalitikus aktivitás oka ennek alapján feltehetően a már korábban is említett kristályhibákban keresendő.

5.3 táblázat A különböző ideig őrölt prekursorokból előállított Ni nanorészecskék fajlagos felületének és átlagos pórusátmérőjének változása az őrlési idővel.

Minta	Fajlagos felület (m ² /g)	Teljes pórus-térfogat (cm ³ /g)	Átlagos pórusátmérő (nm)
Ni NPs őrlés nélküli Ni(OH) ₂ -ből	24.3	0.032	3.88
Ni NPs 10 percig őrölt Ni(OH) ₂ -ből	19.6	0.027	3.11
Ni NPs 30 percig őrölt Ni(OH) ₂ -ből	26.6	0.037	3.62
Ni NPs 240 percig őrölt Ni(OH) ₂ -ből	10.4	0.026	3.37



5.12 ábra A 10 percig őrölt Ni(OH)₂-ből előállított Ni-katalizátor porröntgen diffraktogramja az első és a harmadik használat után

A legaktívabbnak talált (10 percig őrölt prekursorból szintetizált) Ni-katalizátorral újrafelhasználhatósági méréseket is végeztünk. A három alkalommal felhasznált katalizátor minta röntgendiffraktogramján (5.12 ábra) még kivehetőek a tiszta fém Ni-re jellemző reflexiók, és az is megállapítható, hogy szennyeződések az XRD alapján kimutatható mennyiségben nem keletkeztek. Ugyanakkor a harmadik használat után a reflexiók intenzitása jelentősen csökkent. A katalitikus aktivitás szintén csökkent az újrafelhasználáskor (a hozam 61% a második illetve 52% a harmadik felhasználásnál), ami a katalizátor fokozatos mérgeződését mutatja.

5.3 Kétfémes nanorészecskék előállítása különböző adalékanyagok jelenlétében

Az előző két fejezetben bemutatott egyfémes nanorészecskék előállítása során szerzett tapasztalatok alapján logikus továbblépési lehetőségnek tűnt, hogy kétfémes nanorészecskék szintézisét kíséreljük meg különböző adalékanyagok jelenlétében. Amint azt a dolgozat bevezetésében már említettük, a kétfémes nanorészecskék sajátos tulajdonságai széleskörű alkalmazásokat tesznek lehetővé például az optikában, a környezetvédelemben, a katalízisben, stb. [183-186].

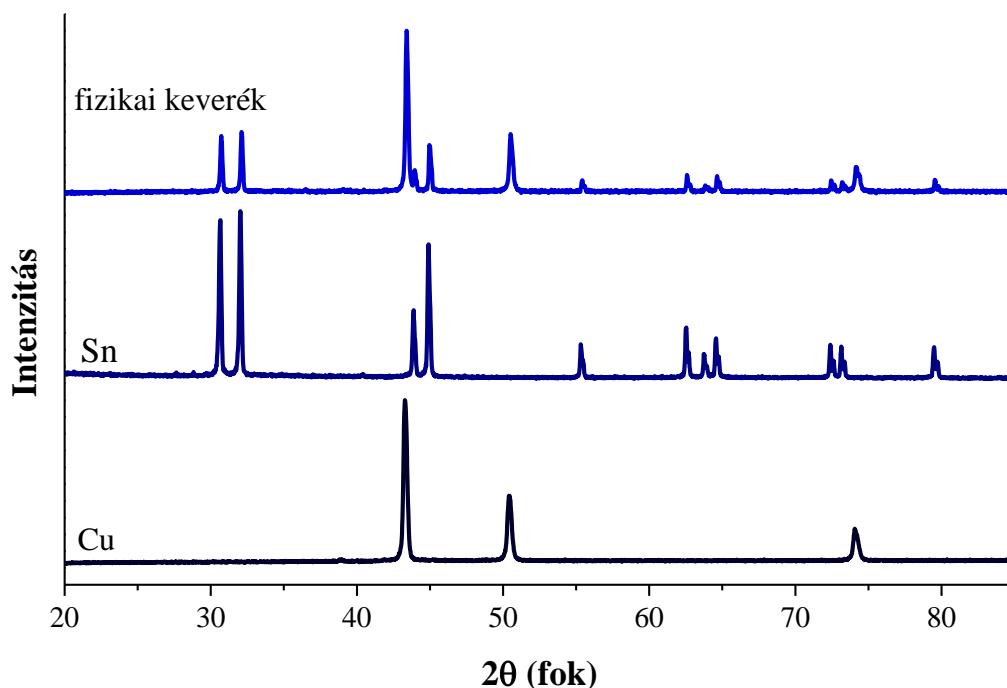
Az előállítási módszereik közül ezúttal is a mechanokémiai eljárást választottuk, és első lépésben Cu/Sn nanorészecskék adalékanyagok jelenlétében történő előállítását kíséreltük meg. A réz mellett az ónra egyéb kedvező tulajdonságai és sokrétű felhasználása mellett közismerten kicsi keménysége miatt is esett a választásunk (pl. a Mohs féle skálán 1,5-1,8, szemben a réz 3,0 körüli keménységével). Meg kell továbbá említeni, hogy ezzel az eljárással az irodalomban ritkán, de találkozhatunk [102,187,188]. Az egyfémes Cu nanorészecskék szintézise során szerzett tapasztalatokból kiindulva a szintézisekhez nyolc különböző őrlési adalékanyagot választottunk ki, és ezek hatását vizsgáltuk az így előállított Cu/Sn kétfémes rendszerünk tulajdonságaira.

A kutatások egy későbbi fázisában Ni/Sn tartalmú kétfémes és Ni/Cu/Sn tartalmú háromfémes nanorészecskék előállításával is megpróbálkoztunk, a fentiekben leírt kísérleti közelítést felhasználva, a fejezet második és harmadik részében az e területen elért eredményeinket mutatjuk be.

5.3.1 Cu/Sn nanorészecskék adalékanyagok jelenlétében történt előállítása és szerkezetüket befolyásoló tényezők

Első lépésként a kezeletlen, elemi állapotú fémek és az őrlés nélkül, főzőpohárban spatulával összekevert 1:1 molarányú keverékük röntgendiffraktogramját vettük fel. A három minta diffraktogramjai az 5.13 ábra ábra segítségével hasonlíthatók össze. A $25^\circ 2\theta$ alatti tartományban érdemi reflexiót nem tapasztaltunk, ezért ez a tartomány az ábrákon nem szerepel. A kezeletlen Cu-por diffraktogramját az 5.1 ábrán már bemutattuk, illetve az 5.1 ábrával kapcsolatban már leírtuk. A szintézishez használt β -ón az elemi rézhez képest vonalgazdag diffraktogrammal rendelkezik. A reflexiók és a hozzá tartozó Miller-indexek az alábbiak: $30,64^\circ$ (200), $32,02^\circ$ (101), $43,87^\circ$ (220), $44,9^\circ$ (211), $55,33^\circ$ (301), $62,54^\circ$ (112), $63,78^\circ$ (400), $64,57^\circ$ (321), $72,41^\circ$ (420), $73,2^\circ$ (411) és $79,47^\circ$ (312). Az 5.13 ábra alapján megállapítható, hogy az őrlés nélkül előállított Cu/Sn fizikai keverék esetében a keveréket

alkotó elemi állapotú fémek reflexiói jól kivehetően elkülönülnek egymástól, tehát alkalmasak arra, hogy egy tiszta fázis jelenlétét egy mechanokémiaailag kezelt mintában is azonosítani tudjuk.



5.13 ábra *A Cu por, az Sn por és az őrlés nélküli 1:1 molarányú porkeverékük porröntgen diffraktogramjai.*

A két fém keverékét ezután különböző adalékanyagok jelenlétében őrlöttük állandó őrlési paraméterek mellett. A szintézisek során a korábbiakban optimálisnak, illetve célszerűnek talált őrlési paramétereket alkalmaztuk, az őrlési frekvencia 12 Hz, az őrlési idő 120 perc, a golyó/minta tömegarány 100/1 volt. Az őrléshez minden esetben 0,6 g össztömegű, 1:1 molarányú Cu:Sn keveréket alkalmaztunk. Összehasonlítás céljából először a fenti körülmények mellett száraz őrlést kíséreltünk meg. Az őrlés eredményeként a keverék feltapadt az őrlőtégely falára, ahonnan csak kémiai úton lehetett eltávolítani, így a száraz őrléssel kapott referenciaanyag tulajdonságainak megmérésére nem volt lehetőség. Ez is arra mutatott, hogy (amint ezt az egyfémű Cu nanorészecskék előállítása során is megfigyelhettük), a jobban kezelhető, kevésbé kitapadó termékek előállításához adalékanyagok alkalmazására van szükség.

A Cu/Sn nanorészecskék szintéziséhez NaCl, OAm, EG, PEG, heptán, PVP, CTAB és SDS adalékanyagokat alkalmaztuk. Az adalékanyagok kiválasztása során a következő

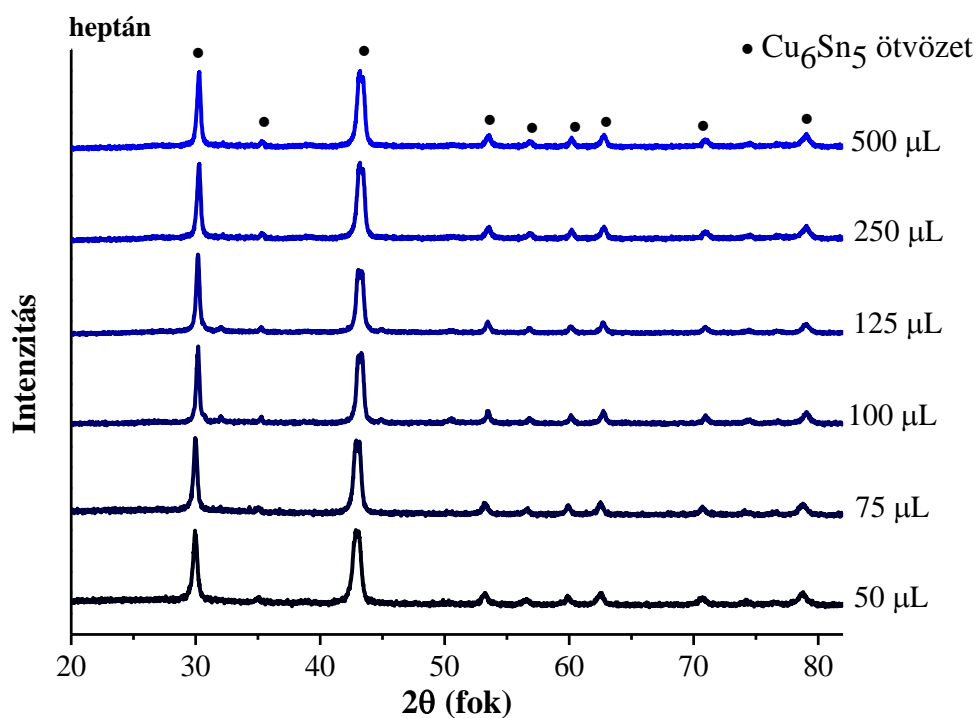
szempontokat vettük figyelembe. Az egyfémű Cu nanorészecskék szintézisekor az OAm-t és az EG-t már alkalmaztuk, így azokkal már voltak saját előzetes tapasztalataink. A PEG, a PVP (nemionos tenzidek) és a CTAB (kationos tenzid) a nanorészecskék előállítása során az irodalomban igen gyakran alkalmazott felületaktív ágensek [60, 189]. Ezek sorát kívántuk kiegészíteni az anionos tenzid SDS-sel, és a kismolekulájú, apoláris sajátságú heptánnal. Végül a NaCl-ot szintén több mechanokémiai szintézisben alkalmazták adalékanyagként [190,191].

A szintézisek során elsősorban azt vizsgáltuk, hogy a különböző adalékanyagoknak milyen hatása van a képződő részecskék szerkezetére. Ennek érdekében a szintéziseket különböző mennyiségű adalékanyag jelenlétében játszottuk le. Az adalékanyag mennyiségét szisztematikusan változtattuk a folyékony halmazállapotúak esetében 50-500 μL , a szilárdak esetében az örlési kívánt minta tömegszázalékában kifejezve 0,5 és 5 w% között.

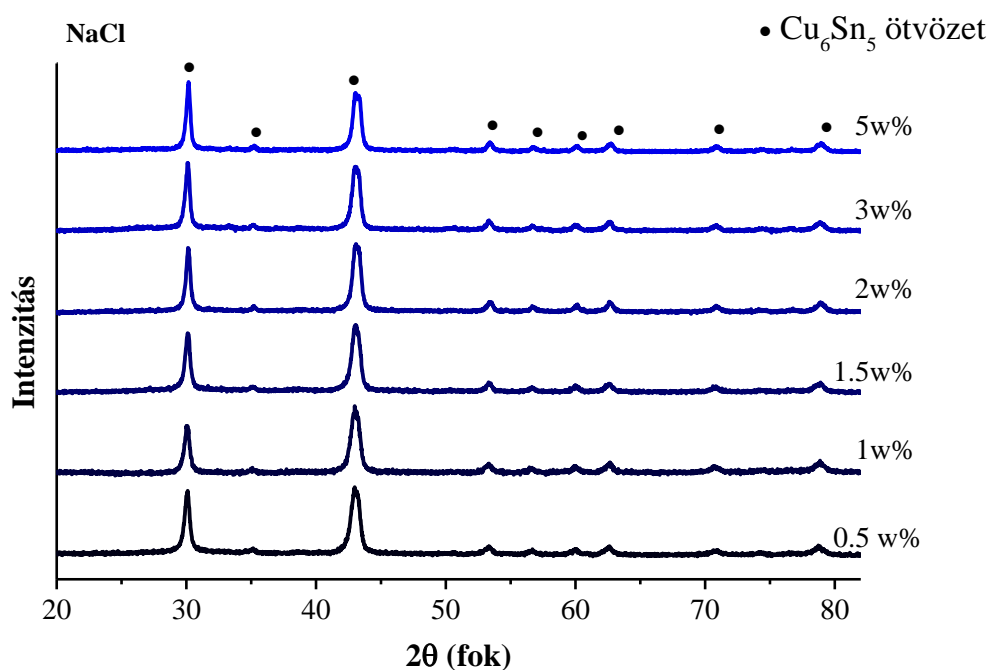
A vizsgált nyolcféle adalékanyag jelenlétében alapvetően háromféle viselkedést figyeltünk meg:

- (1) a NaCl és a heptán hatására az adalékanyag mennyiségétől függetlenül az általunk használt reaktánsarány tartományban Cu_6Sn_5 ötvözet (ún. η -bronz) képződését figyeltük meg;
- (2) OAm és PEG alkalmazása esetén, azok mennyiségétől függetlenül az alkalmazott reakciókörülmények között kizárólag a két fém fizikai keveréke keletkezett;
- (3) PVP, CTAB, SDS és EG jelenlétében a rendszer viselkedése annyiban tért el az előzőektől, hogy ezeknél az adalékanyagoknál mind az η -bronz ötvözet, mind a keverék képződését megfigyelhettük, de ezek aránya szisztematikusan változott az adalékanyag mennyiségével.

A NaCl és heptán adalékanyagok jelenlétében kapott termékek XRD felvételeit az adalékanyag mennyiségének függvényében az 5.14 ábrán mutatjuk be. Mindkét XRD sorozat azt tanúsítja, hogy az őrlés során az elemi fémekre jellemző reflexiók eltűnnek, és azok helyett új reflexiók jelennek meg a termékben. Ennek alapján megállapítható, hogy az adalékanyag mennyiségétől függetlenül az őrlés során a két fém szerkezete megváltozott, és azokból egy új fázis, η -bronz, jött létre, ami a JCPDS adatbázis alapján (JCPDS 45-1488) Cu_6Sn_5 ötvözet, amelynek reflexiói $30,09^\circ$ (221), $35,14^\circ$ (402), $42,97^\circ$ (132), $53,37^\circ$ (241), $60,01^\circ$ (623), $62,36^\circ$ (226), $70,8^\circ$ (351), $78,99^\circ$ (354) 2θ -nál jelentek meg.



(a)



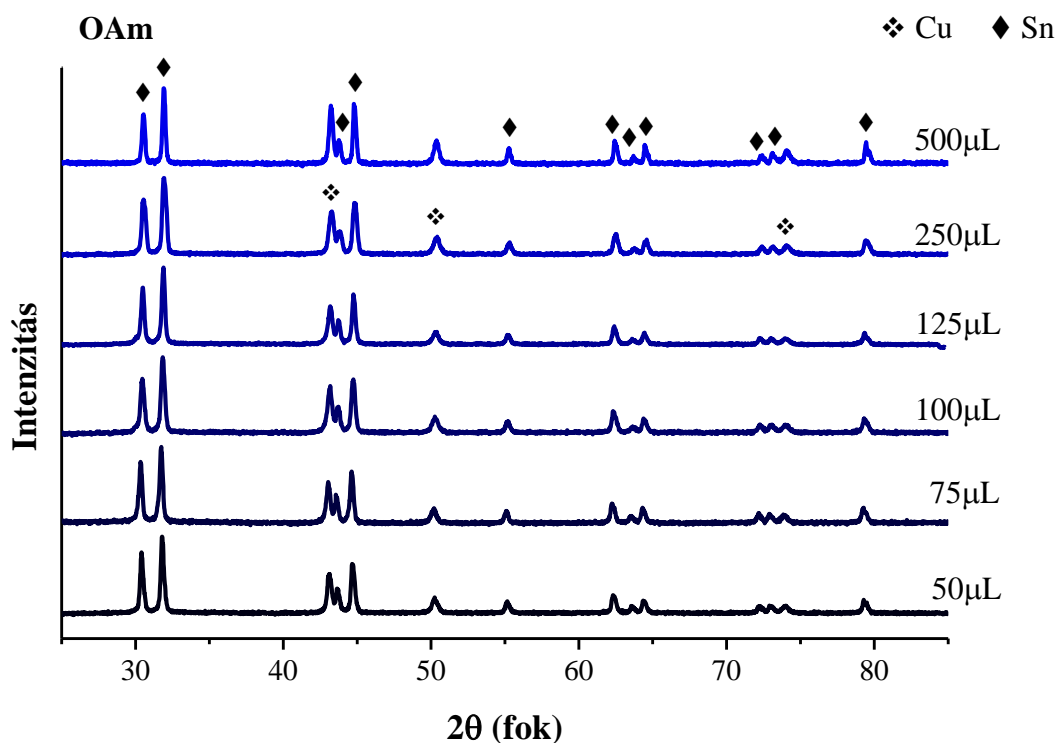
(b)

5.14 ábra Heptán (a) és NaCl (b) jelenlétében őrtölt 1:1 molarányú Cu/Sn porkeverék porröntgen diffraktogramjai a hozzáadott adalékanyag mennyiségének függvényében.

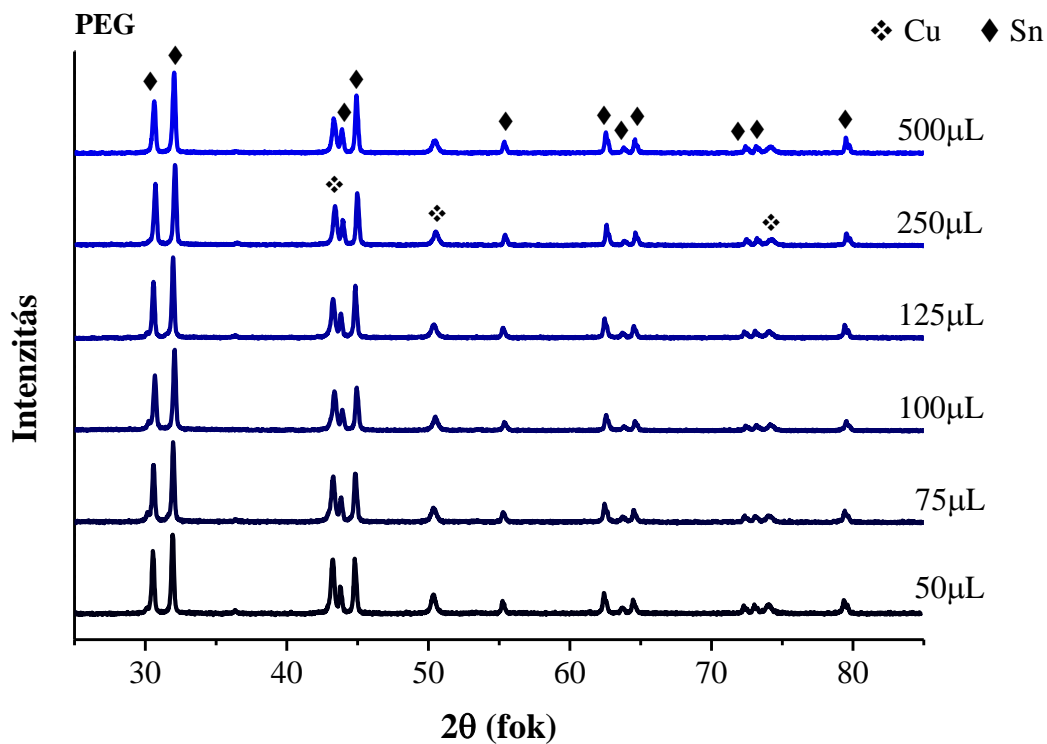
A primer részecskeméreteket a Scherrer-egyenlet segítségével számoltuk. NaCl adalékanyag esetében 19 és 25 nm között változott a kristallitok mérete, az adalékanyag

menyisége tehát nem befolyásolta érzékelhetően a részecskék méretét. Hasonló értékeket kaptunk a heptán alkalmazása esetében is, itt a részecskék mérete 25-32 nm között változott. A részecskeméret változása és az adalékanyag mennyisége között szisztematikus összefüggés nem figyelhető meg.

Szemben a heptán és a NaCl adalékolása esetén tapasztaltakkal, OAm és PEG hozzáadása után mindkét vegyület esetében az adalékanyagok mennyiségétől függetlenül Cu/Sn fizikai keverék képződését figyeltük meg. Az elemi fémekre jellemző reflexiók világosan megkülönböztethetők a minták diffraktogramjain (5.15 és 5.16 ábra). A Scherrer-egyenlet alapján számolt elsődleges részecskeméretük Sn-re 30-40 nm-nek, Cu-ra 20-30 nm-nek adódtak, függetlenül attól, hogy melyik adalékanyag volt jelen, és attól is, hogy milyen mennyiségben.



5.15 ábra Az OAm jelenlétében őrlött 1:1 molarányú Cu/Sn porkeverék porröntgen diffraktogramjai a hozzáadott adalékanyag mennyiségének függvényében.



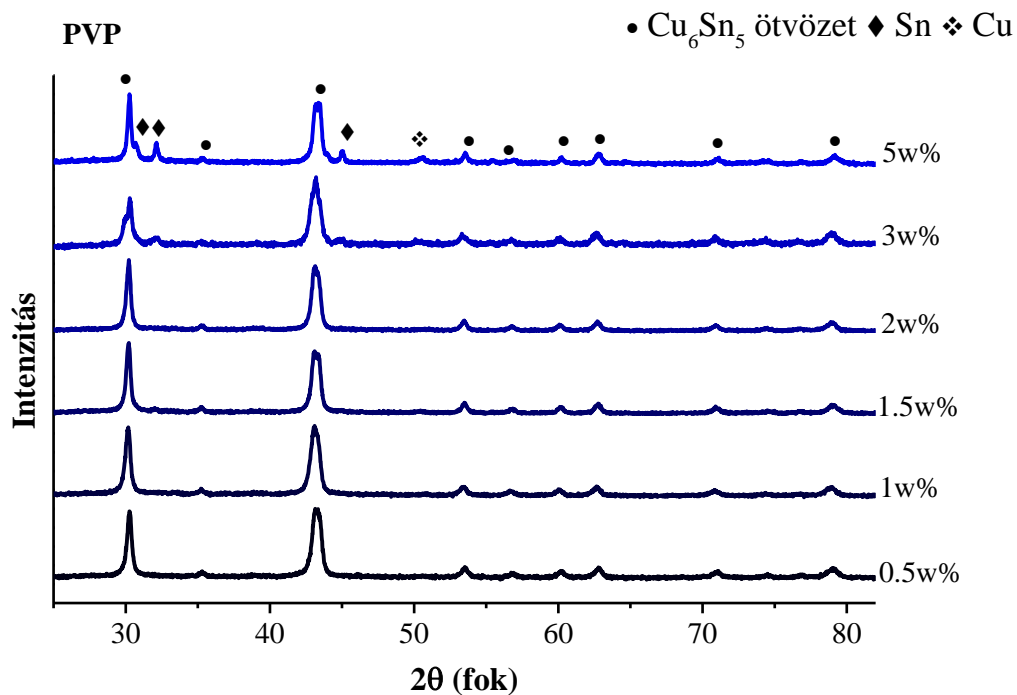
(b)

5.16 ábra A PEG jelenlétében őrlött 1:1 molarányú Cu/Sn porkeverék porröntgen diffraktogramjai a hozzáadott adalékanyag mennyiségének függvényében.

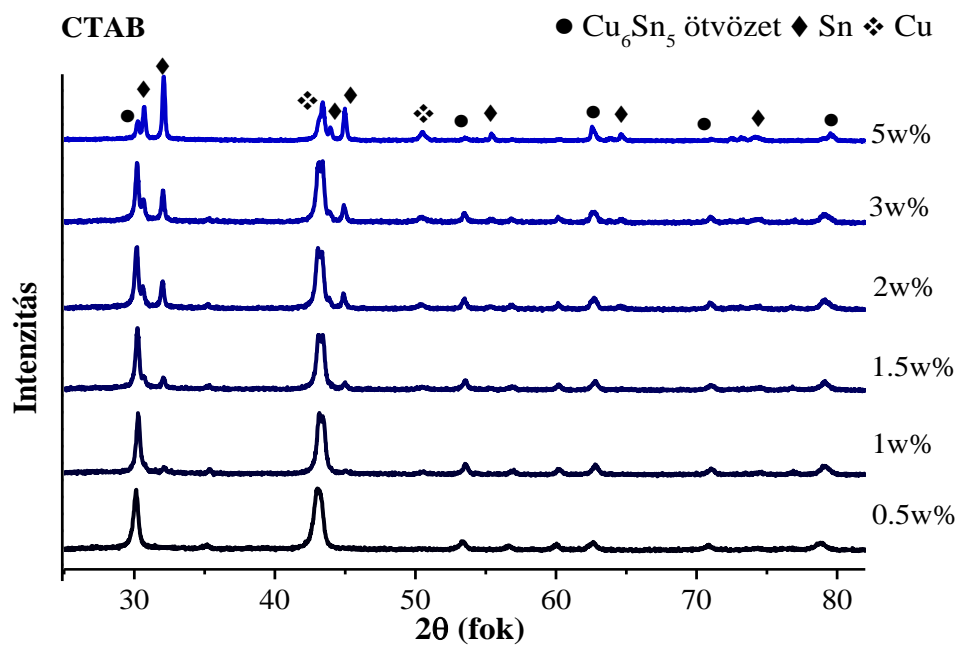
A PVP, a CTAB, az SDS és az EG jelenlétében kapott termékekre az előzőektől jelentős mértékben eltérő viselkedést állapíthattunk meg. Ezeknél az adalékanyagoknál az őrlés hatására kialakult nanorészecskék szerkezetét ugyanis jelentősen befolyásolta az őrlés során hozzáadott adalékanyag mennyisége is. A PVP, a CTAB, az SDS és az EG jelenlétében kapott termékek röntgendiffraktogramjait az 5.17-5.20 ábrákon mutatjuk be.

A PVP, CTAB és SDS jelenlétében tapasztalt viselkedésben számos hasonló elem felfedezhető fel. Mindhárom anyag esetében már a legkisebb adalékanyag mennyiségek alkalmazása mellett is teljes mértékben a két fém Cu_6Sn_5 összetételű ötvözeté képződött, itt a tiszta komponensek jelenlétére utaló reflexiók a diffraktogramokon nem figyelhetők meg. Mindhárom vegyület esetében az adalékanyagok növekvő mennyiségének hatására fokozatosan megjelennek a Cu_6Sn_5 ötvözetre jellemző reflexiók mellett a tiszta fémekre jellemző reflexiók is, ezzel párhuzamosan az ötvözetre jellemző reflexiók intenzitása csökken. A tiszta fázisok reflexióinak szabad szemmel is jól kivehető megjelenéséhez tartozó adalékanyag jelentősen függ az adalékanyagtól: PVP-nél és SDS-nél 3 w%, CTAB-nél 1 w%. Ha az SDS és a CTAB mennyiségét 5 w%-ra növeljük, akkor az ötvözet képződése teljesen visszaszorul és már csak a fémek fizikai keverékének képződése figyelhető meg.

Ezzel szemben PVP esetében még 5 w%-nyi alkalmazásakor is az ötvözet és a tiszta fémek keveréke képződik.

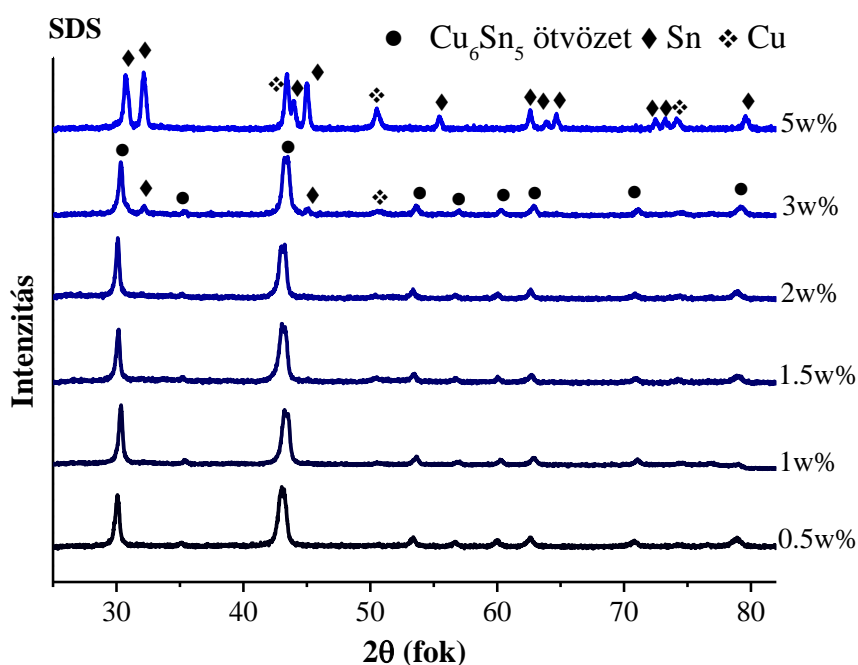


5.17 ábra A PVP jelenlétében őrlött 1:1 molarányú Cu/Sn porkeverék porröntgen diffraktogramjai a hozzáadott adalékanyag mennyiségének függvényében.



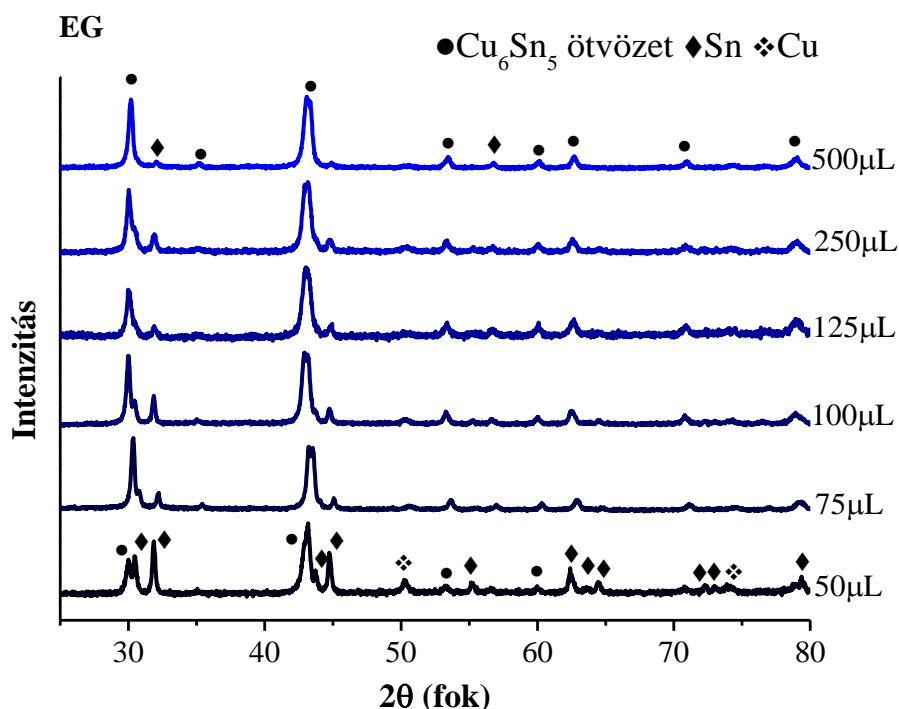
5.18 ábra A CTAB jelenlétében őrlött 1:1 molarányú Cu/Sn porkeverék porröntgen diffraktogramjai a hozzáadott adalékanyag mennyiségének függvényében.

A kristallitok mérete PVP jelenlétében történő őrlésnél kisebb mennyiségű adalékanyag hozzáadásakor (ötvözet) 24-30 nm közötti érték, míg az adalékanyag mennyiségének a növelésével és ezzel párhuzamosan az egyedi fémreflexiók megjelenésével a primer részecskeméret 30-37 nm közé növekszik. Hasonló tendencia figyelhető meg CTAB és SDS alkalmazása során is, ezeknél az adalékoknál is a kisebb mennyiségek, azaz az ötvözet képződése kisebb kristallit méreteket (25-33 nm, illetve 20-28 nm) eredményezett. Nagyobb mennyiségeknél a részecskék mérete is nőtt, 32-45 nm és 34-53 nm között változott. Általánosságban elmondható, hogy az adalékanyag mennyiségének a növelése a képződő részecskék méretének jól detektálható növekedését, vagyis a darabolás hatékonyságának csökkenését eredményezi.



5.19 ábra A SDS jelenlétében őrlött 1:1 molarányú réz és ón porkeverék porröntgen diffraktogramjai a hozzáadott adalékanyag mennyiségének függvényében.

Az 5.20 ábrán az EG jelenlétében őrlött 1:1 molarányú Cu/Sn porkeverék porröntgen diffraktogramjait mutatjuk be a hozzáadott adalékanyag mennyiségének függvényében. Az ábra alapján megállapítható, hogy EG jelenlétében szintén a Cu_6Sn_5 ötvözet és a tiszta fémfázisok elegyei képződnek az adalékanyag mennyiségétől függően. Ugyanakkor az EG adalékolás hatására megfigyelhető viselkedés tendenciájában pont az ellenkezője a PVP, a CTAB, illetve az SDS esetében tapasztaltakkal. Itt ugyanis kisebb mennyiségű EG jelenlétében fizikai keverék képződött, és a hozzáadott adalékanyag mennyiségének a növelésével az egyedi fémekre jellemző reflexiók eltűntek, új reflexiók jelentek meg, ötvözet keletkezett.



5.20 ábra Az EG jelenlétében őrlött 1:1 molarányú Cu/Sn porkeverék porröntgen diffraktogramjai a hozzáadott adalékanyag mennyiségének függvényében.

Az EG mennyiségének növelése tehát elősegíti az ötvözet képződését, szemben a PVP-vel, SDS-sel és PEG-gel. A primer részecskeméreték ebben az esetben is az ötvözet esetén voltak kisebbek (27-32 nm), a tiszta fázisokra ennél számottevően nagyobb (38-46 nm) primer részecskeméreték adódtak. Ez a viselkedés hasonló a PVP, a CTAB, illetve az SDS adalékanyagok jelenlétében megfigyelt viselkedéshez.

Feltételezhető, hogy az őrlés körülményei befolyásolják a művelet során kapott nanorészecskék aggregációját. Ezért a részecskék aggregációjának jellemzésére dinamikus fényszórás méréseket végeztünk, a kapott eredményeket az 5.4 és 5.5 táblázatban mutatjuk be.

Az 5.4 táblázatban a szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú adalékanyagokkal kapott termékek DLS eredményei találhatók. Az aggregálódott részecskék hidrodinamikai átmérője a 250-550 nm tartományban található, a növekvő adalékanyag koncentrációval vagy kicsi, de a kísérleti bizonytalanságot valamelyest meghaladó mértékben csökken (NaCl, PVP, CTAB), vagy nem változik a kísérleti hibát meghaladó mértékben (SDS). A monodiszperzitás mértékét jellemző PDI értékek szintén közel állandónak tekinthetők. Ennek alapján megállapítható, hogy a részecskék aggregációját ezek az adalékanyagok nem befolyásolják jelentős mértékben, és az aggregáció mértéke nem függ attól, hogy a primer részecskék tiszta fémek vagy a két fém Cu_6Sn_5 összetételű ötvözei.

5.4 táblázat *A szilárd halmazállapotú adalékanyagok jelenlétében őrlött, aggregálódott Cu/Sn kétfémes nanorészecskék átlagos hidrodinamikai átmérője ($Z_{\text{átl}}$) és polidiszperzitási indexe (PDI).*

A hozzáadott adalékanyag mennyisége (w%-ban)	NaCl		PVP		SDS		CTAB	
	$Z_{\text{átl}}$ (nm)	PDI	$Z_{\text{átl}}$ (nm)	PDI	$Z_{\text{átl}}$ (nm)	PDI	$Z_{\text{átl}}$ (nm)	PDI
0,5	520	0,41	470	0,49	310	0,29	440	0,30
1,0	480	0,46	540	0,54	310	0,28	460	0,59
1,5	250	0,34	470	0,59	250	0,29	530	0,35
2,0	250	0,35	360	0,44	250	0,27	300	0,43
3,0	240	0,35	380	0,36	330	0,20	320	0,48
5,0	230	0,33	270	0,33	310	0,12	270	0,27

Az 5.5 táblázatban a szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú adalékanyagoknak a termékek DLS adataira kifejtett hatását mutatjuk be. Szembeötlő, hogy ezeknek az adalékanyagoknak a hatása sokkal markánsabb, mint ugyanebben a keresztmetszetben a szilárd adalékoké.

5.5 táblázat *A folyékony halmazállapotú adalékanyagok jelenlétében őrlött, aggregálódott Cu/Sn kétfémes nanorészecskék átlagos hidrodinamikai átmérője ($Z_{\text{átl}}$) és polidiszperzitási indexe (PDI).*

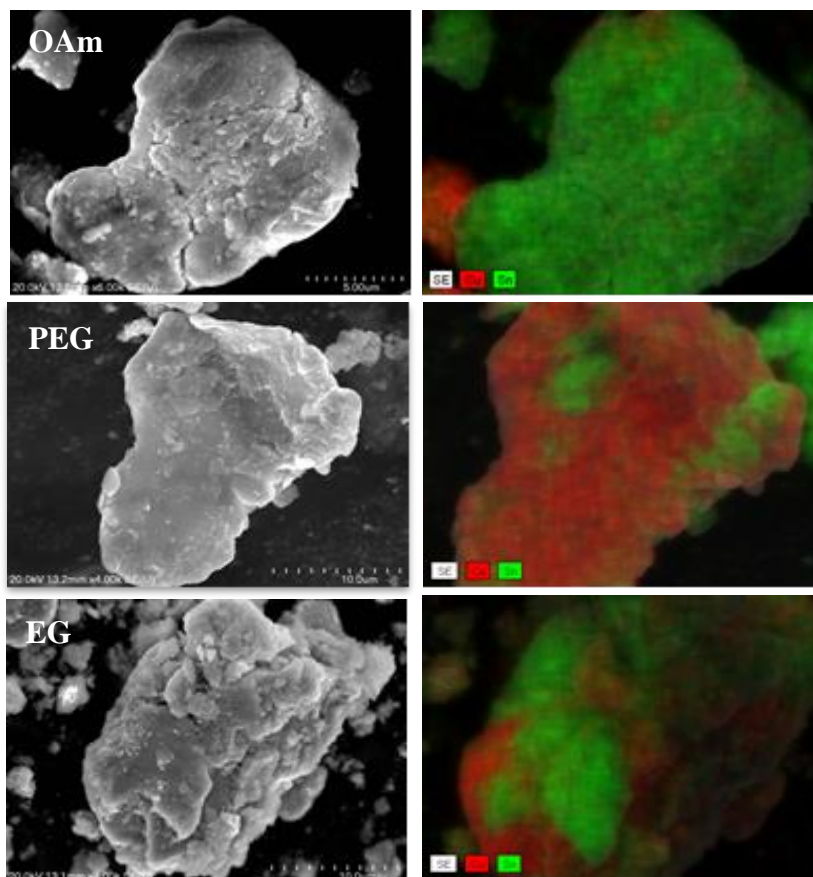
A hozzáadott adalékanyag mennyisége (\square L)	OAm		EG		PEG		heptán	
	$Z_{\text{átl}}$ (nm)	PDI	$Z_{\text{átl}}$ (nm)	PDI	$Z_{\text{átl}}$ (nm)	PDI	$Z_{\text{átl}}$ (nm)	PDI
50	440	0,34	280	0,21	260	0,24	240	0,35
75	550	0,37	280	0,24	360	0,25	390	0,37
100	770	0,35	330	0,21	490	0,5	310	0,34
125	580	0,31	240	0,29	550	0,51	220	0,16
250	940	0,48	490	0,21	1400	0,61	210	0,22
500	1500	0,70	610	0,30	1600	0,76	190	0,23

Az OAm, PEG és EG esetében a hidrodinamikai átmérő a növekvő adalékanyagmennyiséggel jelentősen és szisztematikusan növekszik, és a részecskék polidiszperzitása is jelentősen megnő (az EG kivételével). A három poláris karakterű anyag tehát a részecskék aggregációjának kedvez. Ezzel diagonálisan ellentétes a heptán hatása,

ugyanis a legkisebb méretű (illetve a legkisebb mértékben aggregálódott) és a leginkább monodiszperz (legkisebb polidiszperzitási indexszel rendelkező) részecskéket heptán adalékolásával volt lehetséges előállítani.

Összefoglalva megállapítható, hogy az adalékanyagok anyagi minőségüktől és mennyiségüktől függően befolyásolják az előállított nanorészecskék aggregációját és monodiszperzitását, és a DLS viselkedés nem mutat korrelációt az aggregátumokat alkotó primer részecskék anyagi minőségétől (ötvözet vagy tiszta fém fázis.)

Annak érdekében, hogy információkat szerezhessünk az adalékanyagoknak a termékek morfológiájára kifejtett hatására, rögzítettük néhány kiválasztott örlemény pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) felvételét. Az elemeknek a termékeken belüli eloszlására vonatkozóan a SEM-hez kapcsolt EDX felvételek alapján nyertünk adatokat. Az eredményeket az 5.21 és 5.22 ábrán mutatjuk be.

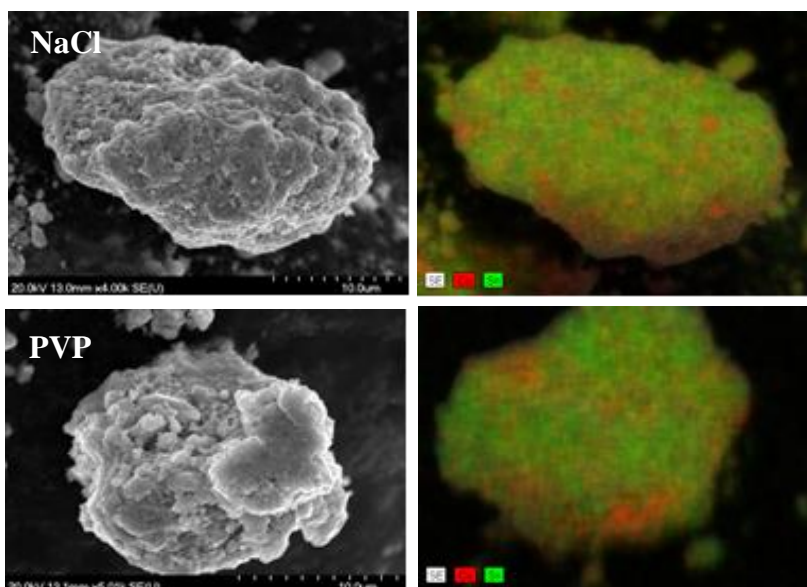


5.21 ábra Cu/Sn nanorészecskéket tartalmazó aggregátumok SEM képei (bal oldalon) és a felvételekhez tartozó EDX felvételek (jobb oldalon). A termékeket 50 μ L OAm, PEG és EG adalékanyag jelenlétében szintetizáltunk. Az EDX felvételeken piros színnel a Cu-t, zöld színnel az Sn-t jelöltük.

Az 5.21 ábrán olyan Cu/Sn nanorészecskéket tartalmazó aggregátumok SEM képeit és EDX felvételeit mutatjuk be, amelyeket ugyanolyan mennyiségű (50 μ L) OAm, PEG és

EG adalékanyag jelenlétében szintetizáltunk. Az XRD alapján a primer részecskeméret ezekben a mintákban 20-50 nm közötti érték, a SEM felvételek alapján ezek a primer részecskék jelentős mértékben aggregálódott állapotban vannak jelen. Ami a nanorészecskék morfológiáját illeti, a minták a mechanikus kezelés eredményeképpen minden esetben erősen deformálódtak, lapított, réteges szerkezetűek, élük lekerekítettek. Az EDX felvételek alapján a réz és ón alkotóelemek eloszlása a mintákon belül egyértelműen mutatja, hogy a két alkotóelem egymástól elkülönülten, fizikai keverék formájában van jelen a mintában. Ez összhangban van a minták XRD felvételeiből megállapítható szerkezettel, ld. 5.15 (OAm), 5.16 (PEG) és 5.20 (EG) ábrákat.

Az 5.22 ábrán az 5 w% NaCl, illetve PVP adalékanyag jelenlétében nyert termékek SEM képeit és EDX felvételeit mutatjuk be.

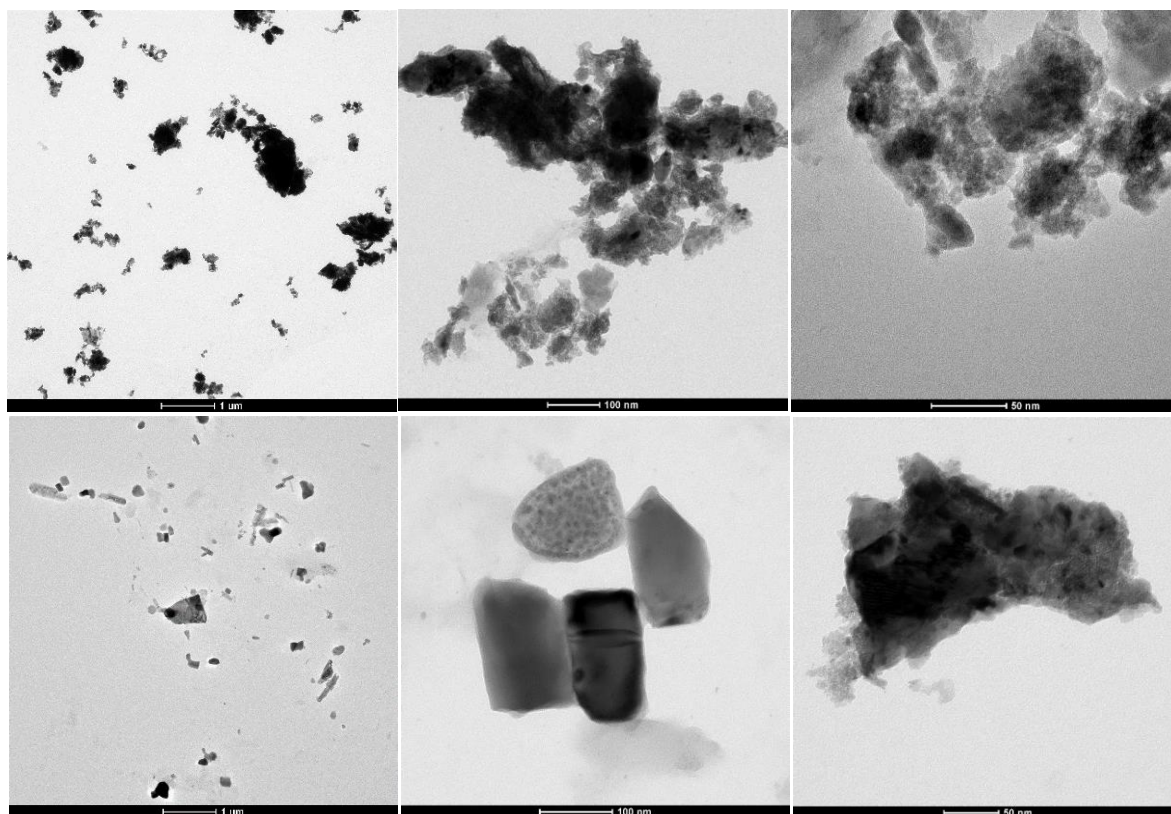


5.22 ábra Cu/Sn nanorészecskéket tartalmazó aggregátumok SEM képei (bal oldalon) és a felvételekhez tartozó EDX felvételek (jobb oldalon). A termékeket 5 w% NaCl és PVP adalékanyag jelenlétében szintetizáltunk. Az EDX felvételeken piros színnel a Cu-t, zöld színnel az Sn-t jelöltük.

A primer részecskék jelentős aggregációja itt is megfigyelhető, és a SEM képek az 5.21-es ábrán bemutatottakkal lényegében egyező morfológiákat mutatnak. Az elemeloszlás azonban lényegesen eltér az OAm, PEG és EG esetében kapottaktól. A NaCl adalékanyag hatására Cu_6Sn_5 összetételű ötvözet alakult ki az XRD felvételek alapján (5.14(b) ábra). Ezt alátámasztják az EDX felvételek is, amelyek a két fém homogén eloszlásáról tanúskodnak. Az 5 w% PVP jelenlétében kapott termékek XRD felvételei alapján a termék az ötvözet és az elemi állapotú fémek keveréke (5.17 ábra). A minta EDX felvételén, összhangban az XRD adatokkal, megfigyelhető mind az ötvözetre, mind a szegregált fémekre jellemző mintázat.

A DLS mérések alapján megfigyelt aggregáció és az XRD adatokból származtatható primer részecskeméretetek további tanulmányozása céljából két kiválasztott minta TEM felvételeit is elkészítettük. Ezekhez a mérésekhez a PVP és a heptán jelenlétében kapott mintákat választottuk, mert a DLS méréseink szerint ezeknél az adalékanyagoknál figyeltük meg a legkisebb mértékű aggregációt (190 nm-es, ötvözetből álló aggregátumok 500 μ L heptán, illetve 270 nm-es, az ötvözet és a tiszta fémek keverékéből álló aggregátumok 5 w% PVP jelenlétében).

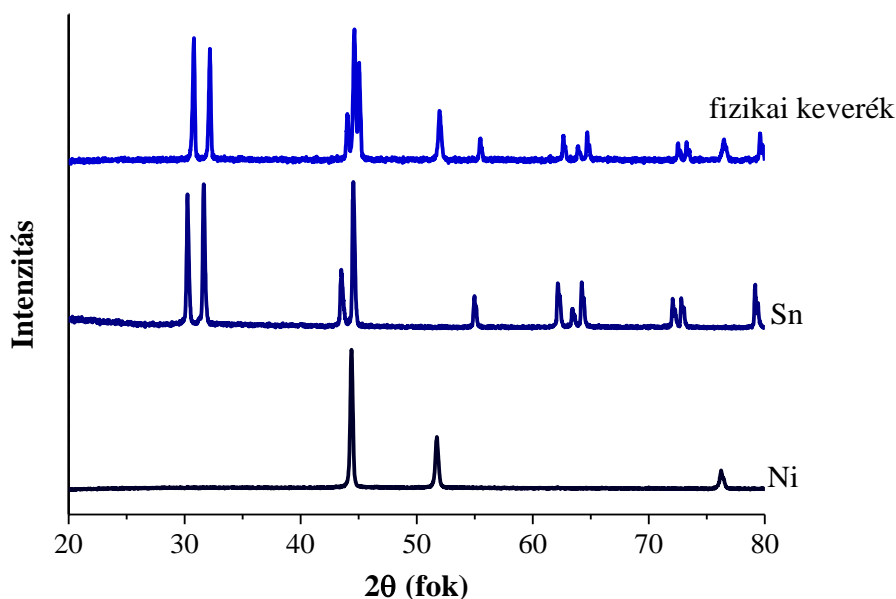
A mintáink TEM felvételei (5.23 ábra) összhangban vannak a DLS eredményekkel, az azokon megfigyelhető aggregátumok mérete mindkét adalékanyag esetében 200-300 nm. A legnagyobb nagyításoknál 50 nm körüli alakzatok is megfigyelhetők, ami az XRD-ből származtatott primer részecskeméreteknek felel meg.



5.23 ábra 5 w% PVP (felső ábrák) és 500 μ L heptán (alsó ábrák) jelenlétében örvölt Cu/Sn kétfémes nanorészecskék különböző nagyításoknál kapott TEM felvételei.

5.3.2 Ni/Sn nanorészecskék adalékanyagok jelenlétében történt előállítás és szerkezetüket befolyásoló tényezők

A Cu/Sn kétfémes nanorészecskék előállítását és jellemzését követően a kísérleti munka folytatásában következő logikus lépés Ni/Sn nanorészecskék analóg vizsgálata volt. A közelítés ebben az esetben is a különböző adalékanyagok jelenlétében végrehajtott szintéziseken alapult, úgy, hogy a Cu/Sn rendszereknél alkalmazott kísérleti paraméterek változatlanul hagyása mellett szisztematikusan változtattuk a hozzáadott adalékanyag mennyiségét a réz helyett Ni-port alkalmazva. A kereskedelmi forgalomból beszerzett tiszta Ni-por (melynek primer részecskeátmérője 34 nm) röntgen diffraktogramja jó egyezést mutat az általunk előállított Ni nanorészecskék XRD-jével (v.ö. 5.9 és 5.24 ábrát). Hasonlóan a Cu/Sn rendszernél megfigyeltekhez, a Ni és az Sn fizikai keverékének XRD felvétele additív a két alkotóelem XRD-ire (5.24 ábra).

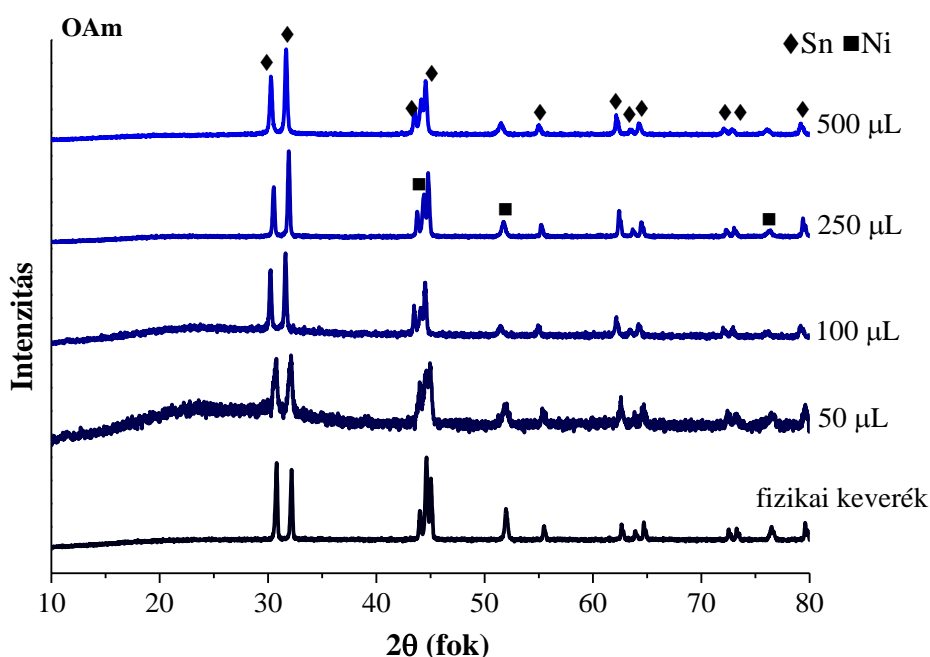


5.24 ábra A Ni-por, az Sn-por és az őrlés nélküli 1:1 molarányú porkeverékük porröntgen diffraktogramjai.

A Cu/Sn kétfémes nanorészecskék előállítása során megfigyeltük, hogy az adalékanyagok minőségétől függően a termék háromféle viselkedést mutatott: vagy a két fém finom eloszlású keveréke (OAm, PEG), vagy Cu₆Sn₅ összetételű ötvözet (NaCl, n-heptán), vagy az adalékanyag mennyiségétől függően a kettő különböző arányú keveréke (CTAB, PVP, SDS és EG) képződött. Lényegét tekintve a Ni/Sn rendszereknél is háromféle, a Cu/Sn rendszerrel sok tekintetben azonos viselkedést figyeltünk meg. Az ismételések

elkerülése céljából a kapott eredményeket egy-egy adalékanyag példáján keresztül mutatjuk be.

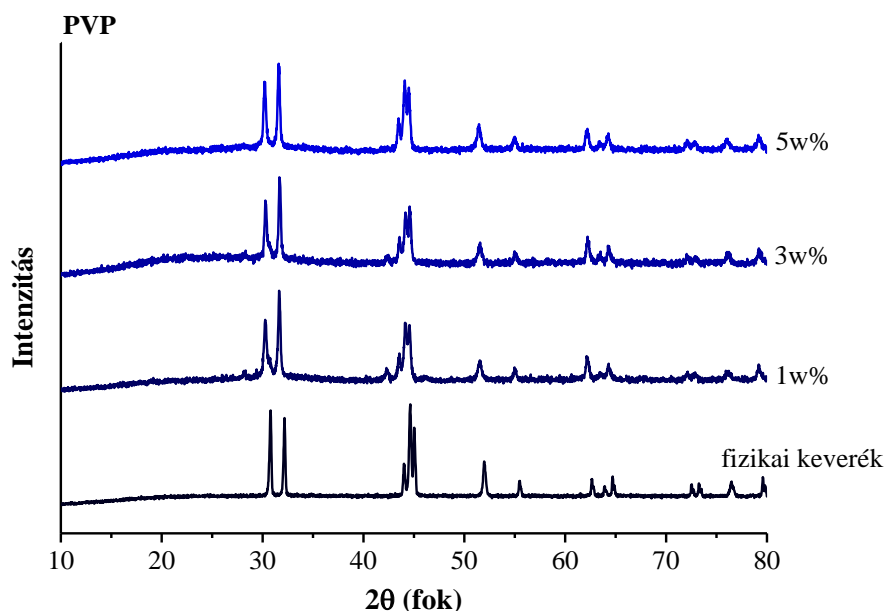
Az 5.25 ábrán a Ni/Sn rendszerre kapott különböző mennyiségű OAm adalékanyag jelenlétében őrölt porkeverékek röntgen diffraktogramjai láthatók. Megfigyelhető, hogy az OAm hatására a két fém fizikai keveréke keletkezett, hasonlóan az azonos körülmények között őrölt Cu/Sn rendszerekhez. A Scherrer-egyenlet alapján számolt elsődleges részecskeméretek Sn-re 30-50 nm-nek, Ni-re 20-40 nm-nek adódtak, függetlenül az adalékanyag mennyiségétől. Ennek alapján az OAm adalékanyag hatása a Cu/Sn és Ni/Sn rendszerre gyakorlatilag teljes mértékben megegyezik.



5.25 ábra Az OAm jelenlétében őrölt 1:1 mólarányú Ni/Sn porkeverék porröntgen diffraktogramjai a hozzáadott adalékanyag mennyiségének függvényében; legalul a két komponens 1:1 mólarányú fizikai keverékének diffraktogramját tüntettük fel.

A Cu/Sn rendszerben PVP, CTAB, SDS és EG jelenlétében mind fizikai keverék, mind ötvözet jelenléte megfigyelhető volt. Bizonyos értelemben hasonló jelenséget figyelhattunk meg a Ni/Sn rendszerre is a fenti adalékanyaggal. A jelenséget a PVP példáján mutatjuk be, de kvalitatíve ugyanez volt megfigyelhető a másik három vegyület esetében is. Az 5.26 ábrán a Ni/Sn rendszerre kapott, különböző mennyiségű PVP adalékanyag jelenlétében őrölt porkeverékek röntgendiffraktogramjait mutatjuk be. Az ábrán látható, hogy nagyobb PVP koncentrációknál a két fém fizikai keverékét kapjuk, ugyanezt tapasztaltuk a Cu/Sn rendszerre azonos körülmények között. Ugyanakkor a legkisebb

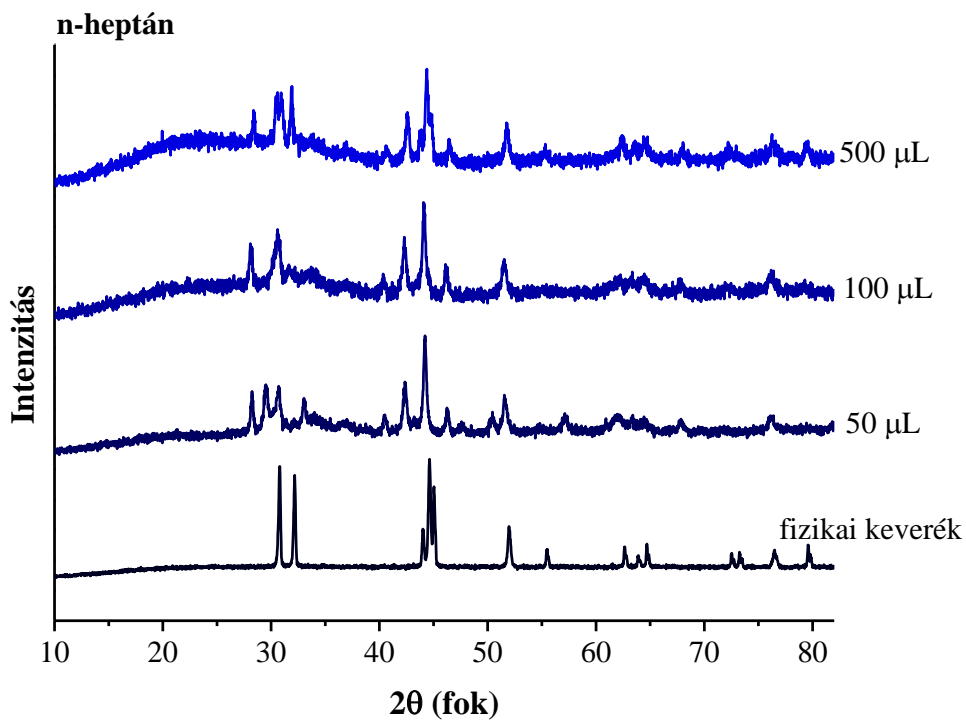
adalékanyag koncentráció mellett a tiszta fázisok reflexióitól jól megkülönböztethetően $\sim 28^\circ$ és $\sim 43^\circ$ 2θ környékén új reflexiók jelennek meg, amelyek a PVP mennyiség növelésével fokozatosan eltűnnek. Ugyanezeknek a reflexióknak a kialakulását CTAB és EG jelenlétében előállított mintáknál is megfigyeltük, tehát az kizárható, hogy a fémek valamelyike és az adalékanyag közötti reakció termékéről van szó. A JCPDS adatbázis alapján az is kizárható, hogy valamely fém-oxidhoz tartoznának. Szintén a JCPDS adatbázist felhasználva, az adott reflexiókért felelős Ni/Sn ötvözetet nem tudtunk azonosítani (részletesen lásd alább). Meg kell azonban említeni, hogy a Cu/Sn rendszerrel az itt kapott eredmények több szempontból is összecsengenek, azzal a különbséggel, hogy a Ni/Sn kétfémes nanorészecskéknek a tiszta fémek reflexiói mellett megjelenő alkotóeleme(i) nem volt(ak) egyértelműen meghatározható(k).



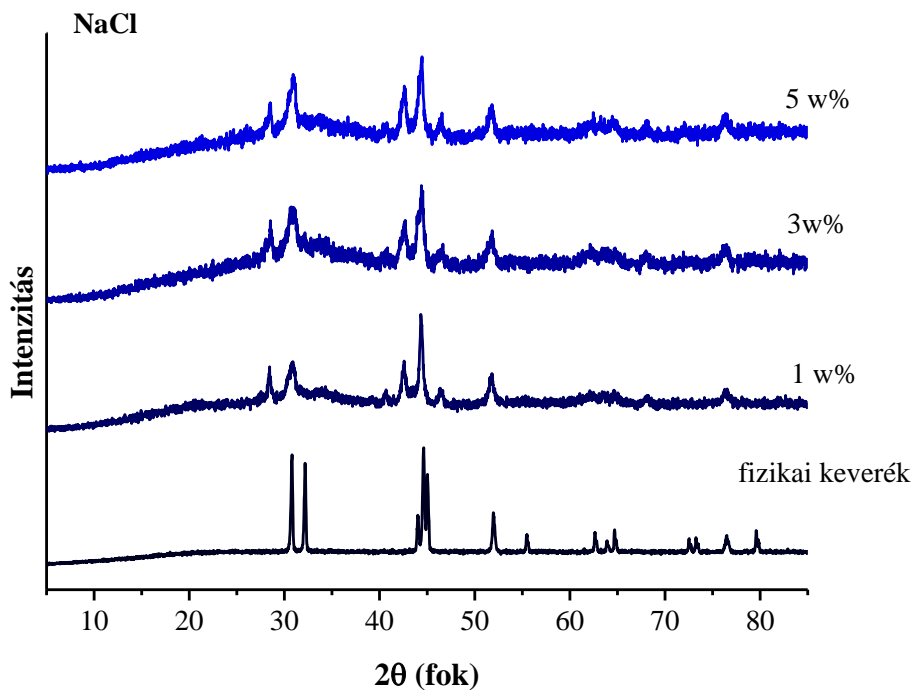
5.26 ábra A PVP jelenlétében őrlött 1:1 molarányú Ni/Sn porkeverék porröntgen diffraktogramjai a hozzáadott adalékanyag mennyiségének függvényében; legalul a két komponens 1:1 molarányú fizikai keverékének diffraktogramját tüntettük fel.

A PVP jelenlétében kismértékben létrejött ismeretlen komponens(ek) képződése az 5.27 (a) és (b) ábrák tanúsága szerint sokkal nagyobb mértékű, ha a porkeveréket heptán vagy NaCl jelenlétében őrlöttük, még a legkisebb alkalmazott adalékanyag koncentrációknál is. Az 5.27 ábra alapján a tiszta Sn-ra jellemző reflexiók teljes mértékben hiányoznak az őrlött minták diffraktogramjairól, és a tiszta Ni-re jellemző reflexiók is kicsiny de jól detektálható mértékben a kisebb 2θ értékek irányába tolódtak el. Meg kell említeni, hogy a Cu/Sn rendszereknél éppen ezek az adalékanyagok segítették elő a Cu_6Sn_5 összetételű

ötvözet képződését, tehát logikusnak látszik feltenni, hogy a Ni/Sn rendszerénél is ötvözetképződés játszódik le.



(a)



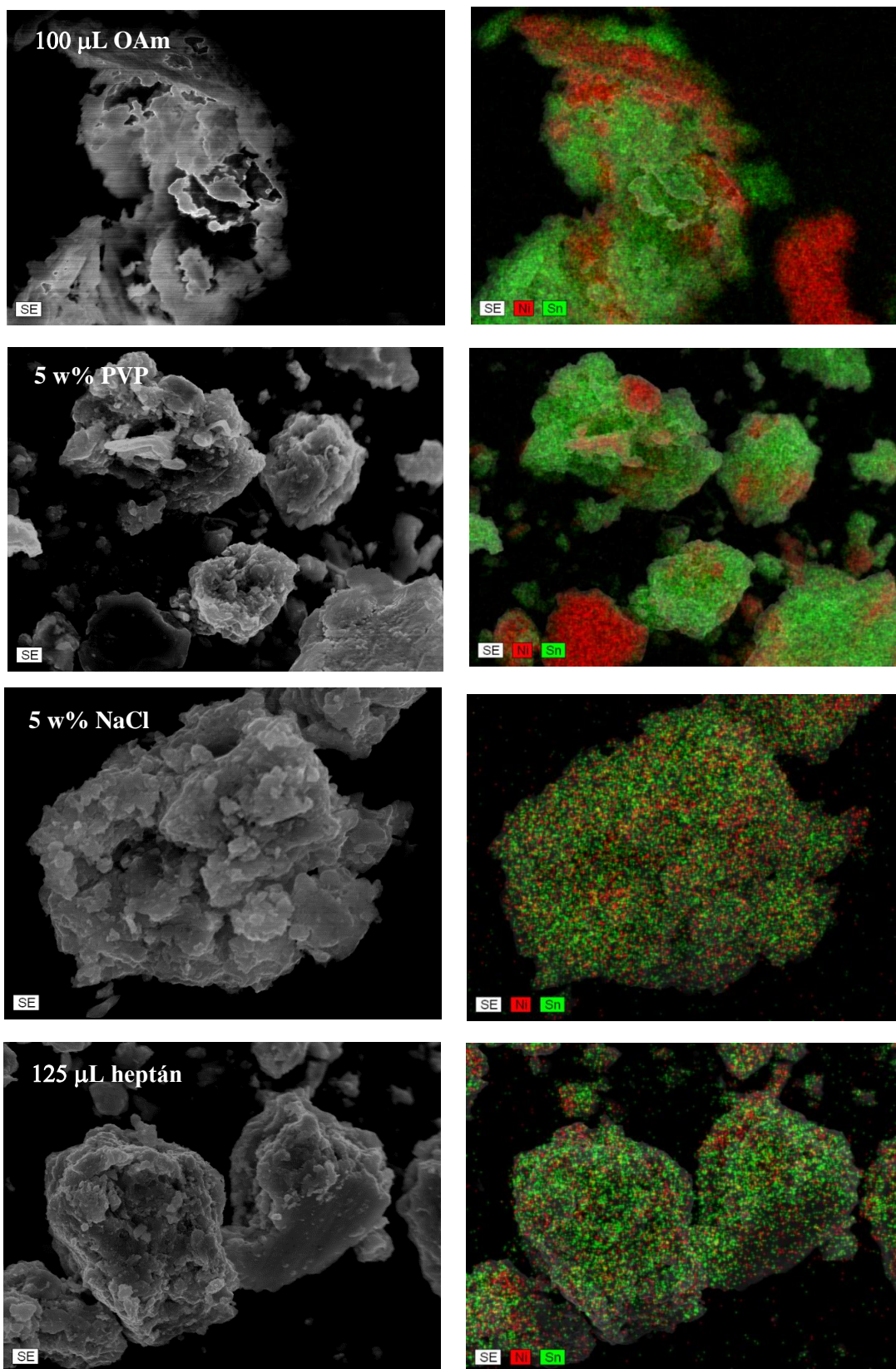
(b)

5.27 ábra Heptán (a), illetve NaCl (b) jelenlétében őrölt 1:1 molarányú Ni/Sn porkeverék porröntgen diffraktogramjai a hozzáadott adalékanyag mennyiségének függvényében; legalul a két komponens 1:1 molarányú fizikai keverékének diffraktogramját tüntettük fel.

A helyzetet azonban bonyolítja, hogy (különösen a heptán esetében) a diffraktogramok struktúrája is változik az adalékanyag mennyiségével. A JCPDS adatbázisban a következő Ni/Sn ötvözet fázisok diffraktogramjai találhatók meg: Ni_3Sn_2 (07-0256), Ni_3Sn_4 (04-0845), NiSn (26-1289), Ni_3Sn (35-1362) és Ni_4Sn (10-0193). Közös sajátosságuk, hogy mindegyik igen vonalgazdag röntgendiffraktogrammal rendelkezik, és mindegyik ötvözet legintenzívebb reflexiója $\sim 44^\circ 2\Theta$ érték körül található. Ugyanakkor az általunk kapott diffraktogramok egyetlen Ni/Sn ötvözet figyelembe vételével nem voltak leírhatók. Ezek alapján feltételezhető, hogy a heptán és a NaCl adalékolásával kapott Ni/Sn termékek különböző Ni_xSn_y ötvözetek keverékei. Ezek azonosításához illetve a kísérletileg kapott diffraktogramok dekonvolúciójához a rendelkezésre állónál jóval nagyobb adatmennyiségre lenne szükség.

A Ni/Sn kétfémes rendszerben a különböző adalékanyagok jelenlétében kapott termékek közül néhány reprezentatív SEM és SEM-EDX felvételt is elkészítettük (5.28 ábra). Az 5.25 ábrán látható XRD alapján OAm jelenlétében csak a két fém fizikai keveréke képződik, tetszőleges adalékanyag mennyiség jelenlétében. Az 5.28 ábra megfelelő EDX felvétele alapján a kétfajta fém teljesen elkülönül a porkeverékben, ami összhangban van az XRD eredményekkel. Kismennyiségű PVP jelenléte (5.26 ábra) a fizikai keverék mellett feltételezéseink szerint legalább egy Ni_xSn_y ötvözet részleges képződését eredményezi. Az ehhez tartozó EDX felvételen mind a tiszta fémekre, mind az ötvözetre jellemző mintázat elkülönítve látható. Végül NaCl és heptán jelenlétében csak az ötvözetre jellemző homogén elemeloszlás figyelhető meg.

A kapott SEM-EDX felvételek tehát összhangban vannak az XRD-k alapján levont következtetéseinkkel, és igazolni látszanak, hogy az adalékanyag minőségétől és bizonyos esetekben a mennyiségétől függő módon a Ni és az Sn fizikai keveréke és/vagy Ni_xSn_y ötvözetek változó összetételű keverékei képződnek. Összehasonlítva az adalékanyagok hatását a Cu/Sn és a Ni/Sn rendszerre, egy figyelemre méltó analógia állapítható meg. Az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között mindkét fém párra az OAm és a PEG fizikai keverék, a PVP, EG, SDS és CTAB fizikai keverék és ötvözet(ek) különböző, az adalékanyag mennyiségétől függő arányú elegyének képződését eredményezte, míg NaCl és heptán jelenlétében kizárólag ötvözet (Cu_6Sn_5 η -bronz a Cu/Sn rendszer esetében) vagy ötvözetek keveréke (Ni_xSn_y a Ni/Sn rendszer esetében) képződött.



5.28 ábra Ni/Sn nanorészcskéket tartalmazó aggregátumok SEM képei (bal oldalon) és a felvételekhez tartozó EDX felvételek (jobb oldalon). A termékek szintézise során használt adalékanyagot és annak 0,6 g porkeverékhez adott mennyiségét a bal oldali SEM képeken tüntettük fel. Az EDX felvételeken piros színnel a Ni-t, zöld színnel az Sn-t jelöltük.

5.4 Néhány Cu/Ni/Sn háromfémű nanoszerkezet előállítása és szerkezete

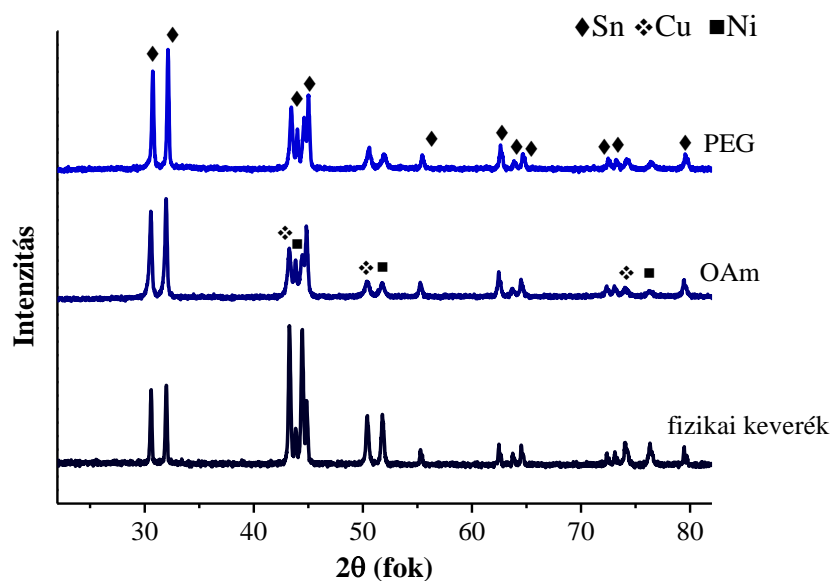
Háromfémű nanorészecskék előállítására viszonylag kevés irodalmi adat található. A ritka példák egyikében kétfémű Au/Pt nanorészecskékből kiindulva, azok felületére kémiai redukcióval választottak le Rh-t, és így mag-héj szerkezetű nanorészecskékhez jutottak, így Au/Pt/Rh háromfémű nanorészecskéket nyertek [192]. Hasonló stratégiával ugyenebben a munkában Pd/Ag/Rh és Pt/Pd/Rh nanorészecskéket is előállítottak. Gázfázisú módszerrel Au/Pd/Pt háromfémű nanorészecskéket is sikeresen szintetizáltak [193]. Mechanokémiai módszer alkalmazására irodalmi példa a Ru/Se/Mo és a Ru/Sn/Mo háromfémű nanorészecskék előállítása, amelynek eredményeként izopropanol adalékanyag alkalmazása mellett különböző kétfémű ötvözetek és a tiszta fémek fizikai keverékeit sikerült kipreparálni [194].

A munkánknak ebben a szakaszában a Cu/Sn és Ni/Sn kétfémű rendszerek tanulmányozása során szerzett tapasztalatokból indultunk ki és ezek felhasználásával kíséreltük meg Cu/Ni/Sn háromfémű nanorészecskék mechanokémiai előállítását. A három fémre való áttérés a korábban vizsgált rendszerekhez képest a változtatható kísérleti paraméterek számát jelentősen tovább növelte, így azokat célszerűségi szempontok alapján megpróbáltuk racionalizálni. Az előállítások során a kétfémű nanoszerkezetek szintézisének használt örlési paramétereket teljes mértékben változatlanul hagytuk. A reakcióelegy minden szintézisének a három komponens 1:1:1 molarányú keveréke volt. Nyilvánvaló volt az is, hogy a szintézisekhez a termék tégely falára történő tapadásának elkerülésére és a képződő termék szerkezetének befolyásolására adalékanyagokat szükséges alkalmaznunk.

A legérdekesebb effektusokat az adalékanyag minőségének változtatása ígérte. Így mindegyik eddig is használt adalékanyagot kipróbáltuk, mégpedig olyan mennyiségben, amely alkalmazása mellett a legkisebb mértékű aggregációt tapasztaltuk a Cu/Sn kétfémű rendszereknél (ld. 5.3 táblázat). Ezt a választást az indokolja, hogy a háromfémű rendszerek leginkább katalitikus reakciókban nyerhetnek alkalmazást, tehát kívánatos lenne a primer részecskék aggregációjának minimalizálása. Ezzel együtt az itt bemutatott eredmények előkísérleteknek tekinthetők, amelyek néhány, megítélésünk szerint érdekes és továbbgondolásra érdemes következtetése alapul szolgálhat egy részletesebb kísérleti programhoz, ami túlmutat jelen munka keretein.

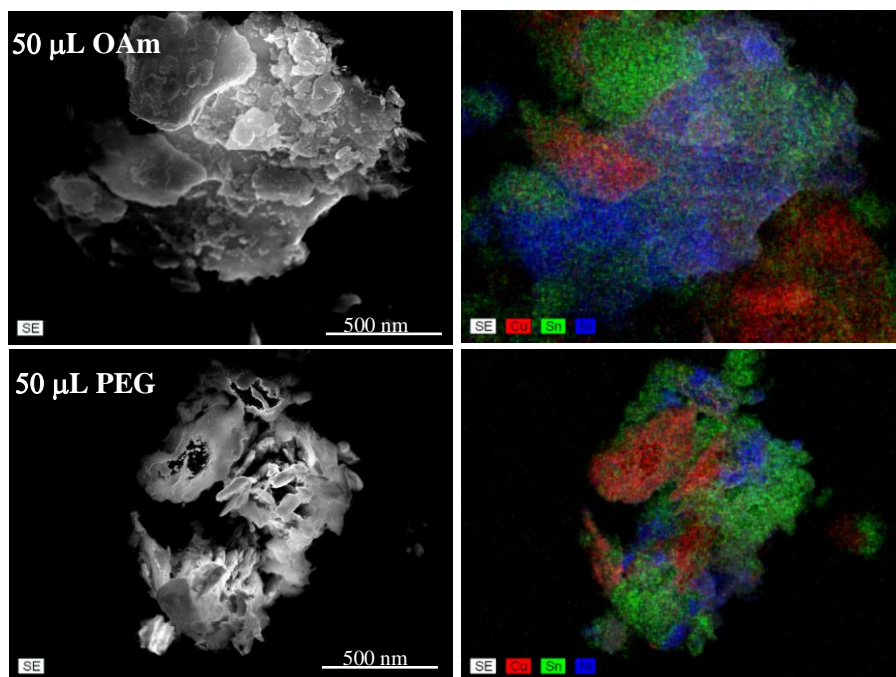
Az 5.29 ábrán az OAm (50 μ L) és PEG (50 μ L) jelenlétében kapott háromfémű termékek XRD felvételeit mutatjuk be. Az összehasonlítás kedvéért az ábrán a három fém 1:1:1 molarányú fizikai keverékének porröntgen diffraktogramját is feltüntettük.

Az őrlmények diffraktogramjain tisztán kivehetők az alkotóelemek individuális reflexiói, az őrlés hatására új fázis képződésére utaló reflexiók nem figyelhetők meg. Az őrlés hatására az egyes reflexiók (nem meglepő módon) kiszélesednek, ami a primer részecskeméret őrlés hatására létrejövő csökkenésére, illetve az individuális szóróegységek deformációjára utal. A tiszta fém fázisok a PEG és az OAm hatására tehát a Cu/Ni/Sn háromfémű rendszerekben is elkülönültek maradnak az őrlés hatására, hasonlóan az ugyanezen adalékanyagok esetében a Cu/Sn és a Ni/Sn kétfémű rendszerekre megfigyelt viselkedéshez.



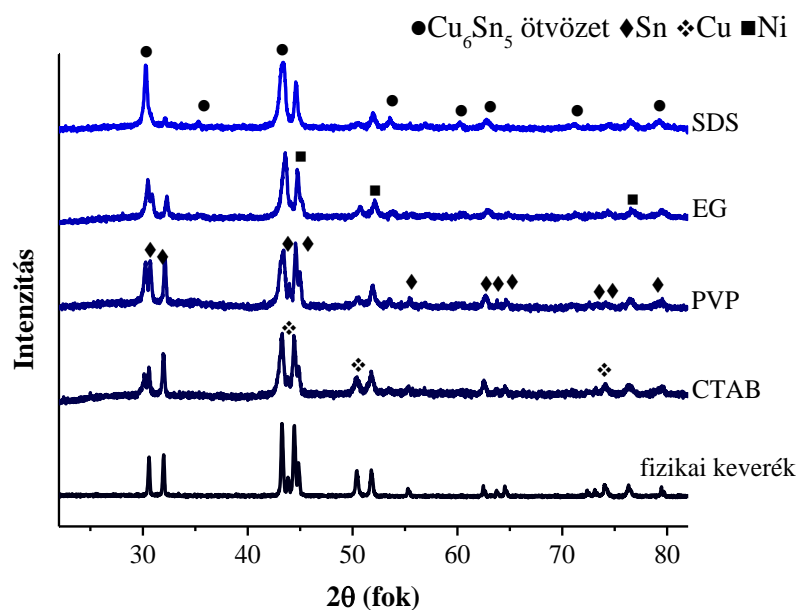
5.29 ábra OAm és PEG (50 μL) jelenlétében őrlött 1:1:1 molarányú Cu/Ni/Sn porkeverék porröntgen diffraktogramjai; legalul a három komponens 1:1:1 molarányú fizikai keverékének diffraktogramját tüntettük fel.

Az XRD-k alapján adódott fázisösszetételt SEM-EDX mérésekkel is megkíséreltük alátámasztani. Az ide vonatkozó SEM és SEM-EDX felvételeket az 5.30 ábrán mutatjuk be. Az EDX felvételek alapján a három fém tisztán kivehető módon szegregálódott állapotban van jelen, sem Cu/Sn sem a Ni/Sn ötvözetre jellemző EDX mintázatok nem figyelhetők meg, ami összhangban van az 5.29 ábra röntgendiffraktogramjai alapján korábban tett megállapításainkkal.



5.30 ábra Cu/Ni/Sn háromfémű rendszerekre 50 µL OAm (felső ábrák), illetve 50 µL PEG (alsó ábrák) adalékanyag jelenlétében kapott termékek SEM képei (bal oldalon) és a felvételekhez tartozó EDX felvételek (jobb oldalon). Az EDX felvételeken piros színnel Cu-t, kék színnel a Ni-t, zöld színnel az Sn-t jelöltük.

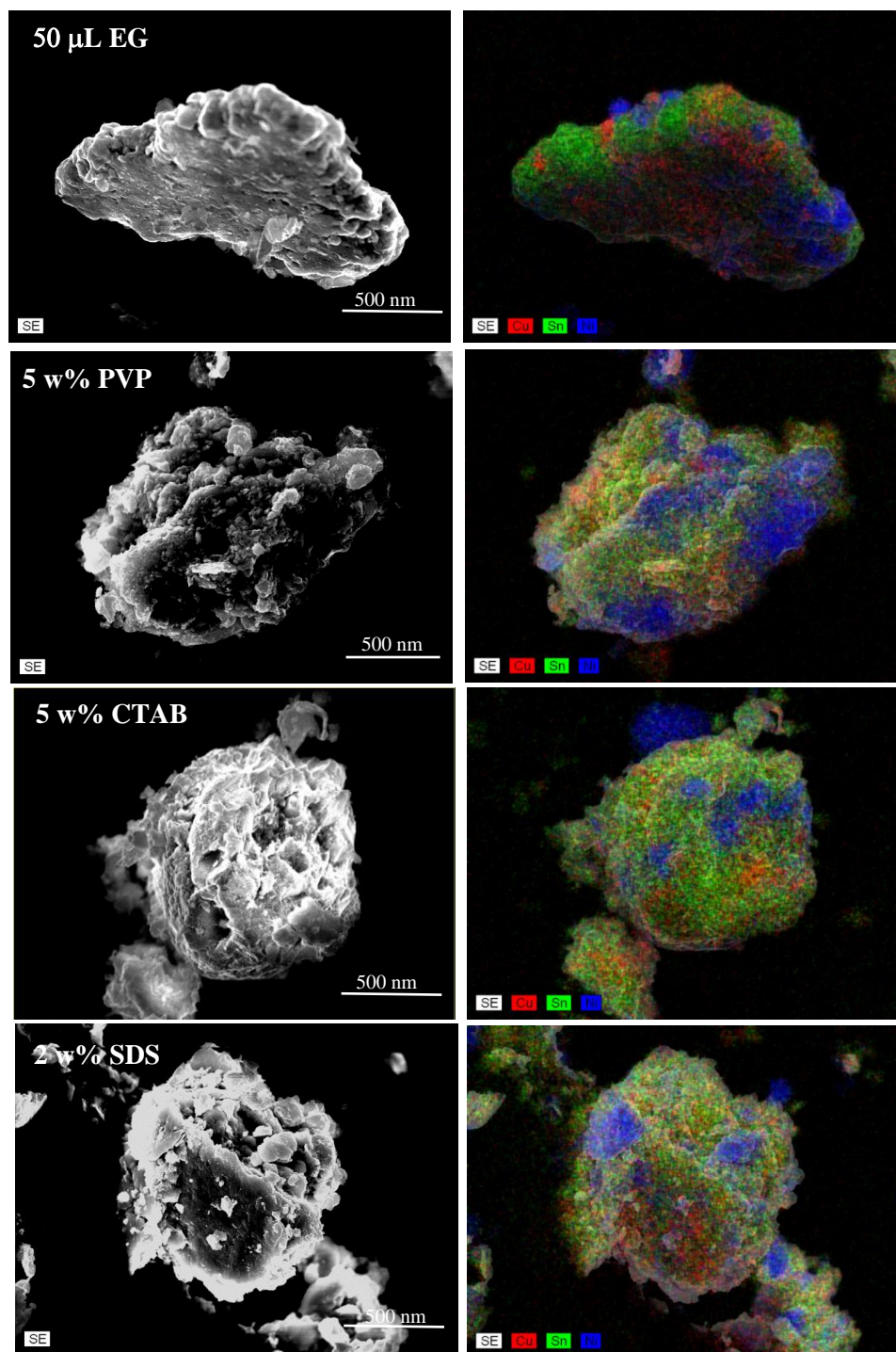
Az 5.31 ábrán az SDS (2 w%), EG (50 µL), PVP (5 w%) és CTAB (5 w%) jelenlétében kapott háromfémű termékek XRD felvételeit mutatjuk be. A diffraktogramok alapján egyértelműen látszik, hogy az őrlés során új fázis jön létre, ami a reflexió helyzete alapján a Cu₆Sn₅ ötvözet, vagyis az η-bronz.



5.31 ábra SDS (2 w%), EG (50 µL), PVP (5 w%) és CTAB (5 w%) jelenlétében őrlött 1:1:1 mólarányú Cu/Ni/Sn porkeverék porröntgen diffraktogramjai; legalul a három komponens 1:1:1 mólarányú fizikai keverékének diffraktogramját tüntettük fel.

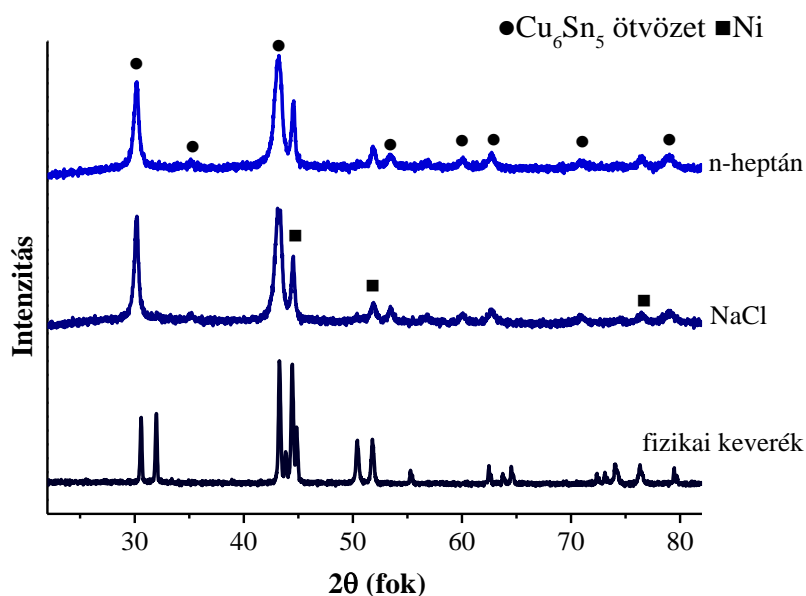
Az 5.31 ábra alapján a Cu_6Sn_5 η -bronz ötvözet képződésének relatív mértéke függ az adalékanyag minőségétől, és az adott kísérleti körülmények között az η -bronz $30,09^\circ$ 2Θ értéknél található intenzív reflexiója alapján $\text{SDS} > \text{EG} > \text{PVP} > \text{CTAB}$ irányban változik. Az ötvözet képződésében részt nem vevő alkotók elemi állapotban, fizikai keverékként maradnak vissza a termékben. Különösen figyelemre méltó az, hogy az η $30,64^\circ$ és $32,02^\circ$ 2Θ értéknél található karakterisztikus „dupla” reflexiója mindegyik mintában egyértelműen megfigyelhető. A Ni reflexióinak intenzitásai a termékben alig változnak a kiindulási anyagban mért értékekhez képest, csupán kismértékű jelkiszélesedés figyelhető meg. Ennek alapján a Cu_6Sn_5 ötvözet a háromfémű rendszerekben a fenti adalékanyagok jelenlétében preferáltan képződik. A Ni/Sn kétfémű rendszerben megfigyelt Ni_xSn_y ötvözetek képződésére azonban ezeknek az adalékanyagoknak a jelenlétében semmiféle jel nem mutat.

Az 5.32 ábrán az EG (50 μL), PVP (5 w%), CTAB (5 w%) és SDS (2 w%), jelenlétében kapott háromfémű termékek SEM és SEM-EDX felvételei láthatóak. Az EDX felvételek mindegyikén jól kivehető a Cu-t és Sn-t tartalmazó fázis, ami az XRD felvételekkel összhangban a Cu_6Sn_5 ötvözethez rendelhető. Emellett mindegyik EDX felvételen megfigyelhető a különálló, csak Ni-t tartalmazó részecskék jelenléte.



5.32 ábra Cu/Ni/Sn háromfémű rendszerekre 50 µL EG, 5 w% PVP, 5 w% CTAB és 2 w% SDS adalékanyag jelenlétében kapott termékek SEM képei (bal oldalon) és a felvételekhez tartozó EDX felvételek (jobb oldalon). Az EDX felvételeken piros színnel Cu-t, kék színnel a Ni-t, zöld színnel az Sn-t jelöltük.

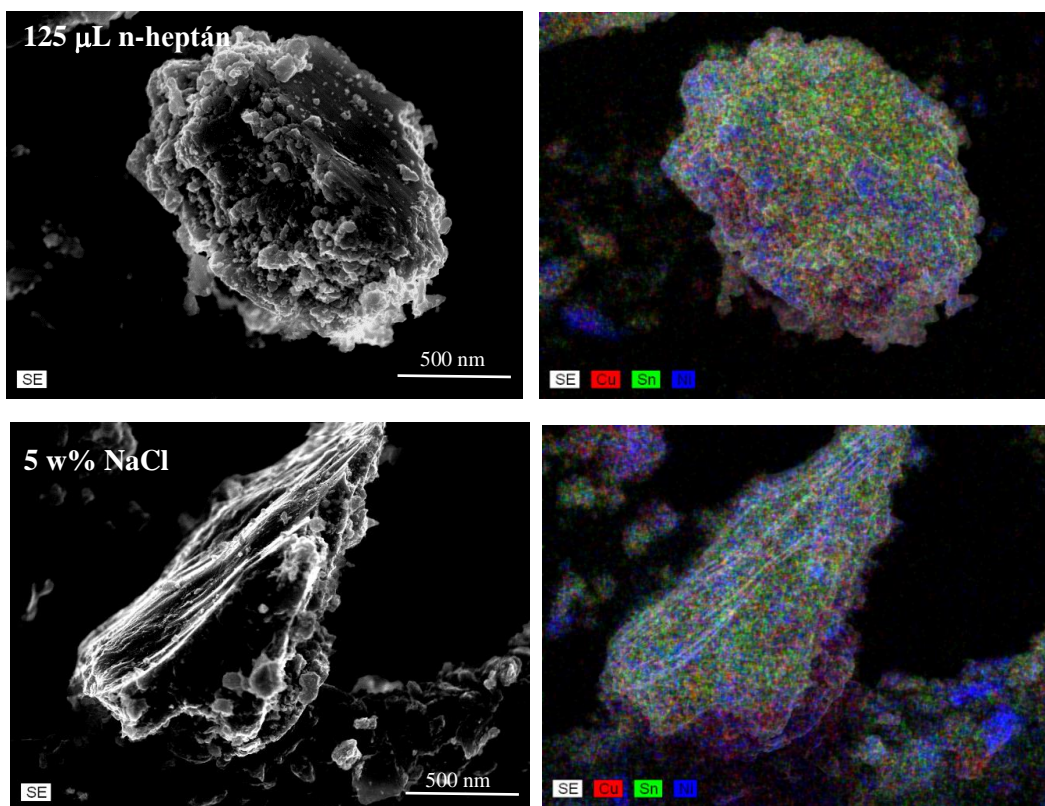
Az 5.33 ábrán a NaCl (5 w%) és n-heptán (125 μ L) jelenlétében kapott háromfémes termékek XRD felvételeit mutatjuk be. A diffraktogramok alapján nyilvánvaló, hogy a rendszerhez adott Sn és Cu gyakorlatilag teljes mértékben Cu_6Sn_5 -té, η -bronzzá alakultak át. Ezt mutatja egyrésről az, hogy a diffraktogramokat az Cu_6Sn_5 reflexiói uralják, másrészt a tiszta Sn és Cu reflexiói eltűntek. A tiszta Ni reflexiói szintén jól elkülönülnek, ami arra mutat, hogy a Ni különálló fázisként van jelen a termékben, a Ni reflexiói, csakúgy, mint a többi adalékanyag esetében, csak félértékszélességüket tekintve változtak, vagyis kisebb és deformált primer részecskék képződtek belőle. Az adott kísérleti körülmények között tehát a NaCl és az n-heptán az η -bronz preferált képződését eredményezi. Hasonló jelenség volt megfigyelhető az SDS, PVP, CTAB és EG esetében is, de ezek az adalékanyagok az alkalmazott körülmények között a Cu_6Sn_5 részleges képződéséhez vezettek.



5.33 ábra Heptán (125 μ L) és NaCl (5 w%) jelenlétében örvölt 1:1:1 molarányú Cu/Ni/Sn porkeverék porröntgen diffraktogramjai; legalul a három komponens 1:1:1 molarányú fizikai keverékének diffraktogramját tüntettük fel.

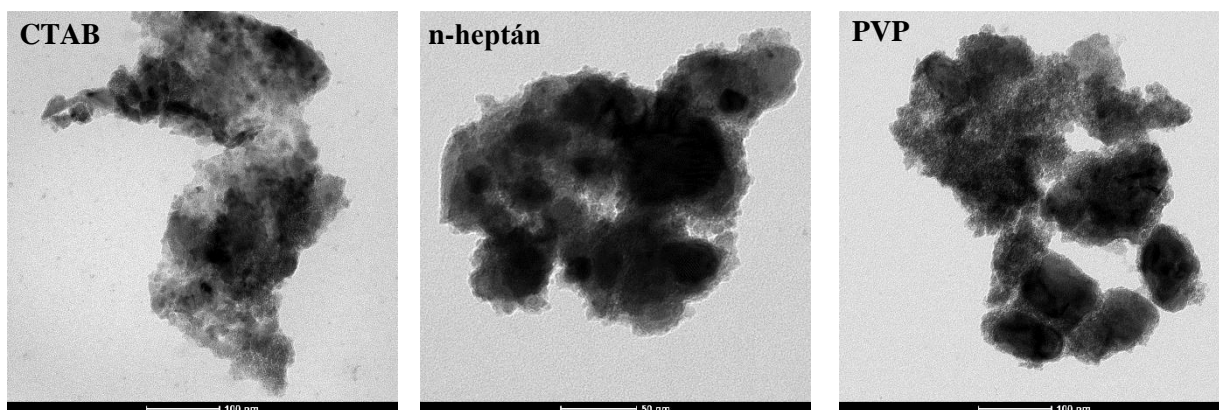
Az 5.34 ábrán a NaCl (5 w%) és n-heptán (125 μ L) jelenlétében kapott háromfémes termékek SEM és SEM-EDX felvételeit mutatjuk be. Az EDX felvételek jelentősen eltérnek az 5.32 ábrán látható mintázatoktól. Előbbiekben a Ni különálló tömbökben volt megfigyelhető, itt viszont mindkét EDX felvételen megfigyelhető, hogy a Cu-t és Sn-t tartalmazó szemcséket jól elkülönülő, vékony Ni réteg borítja. A Cu_6Sn_5 képződését tehát a NaCl és az n-heptán is elősegíti a háromfémes rendszerekben, de a Ni ezeknek az adalékanyagoknak a

jelenlétében sokkal hatékonyabban képes diszpergálódni, mint SDS, PVP, CTAB és EG jelenlétében.



5.34 ábra *Cu/Ni/Sn háromfémű rendszerekre NaCl (5 w%) és *n*-heptán (125 µL) adalékanyag jelenlétében kapott termékek SEM képei (bal oldalon) és a felvételekhez tartozó EDX felvételek (jobb oldalon). Az EDX felvételeken piros színnel Cu-t, kék színnel a Ni-t, zöld színnel az Sn-t jelöltük.*

Az ebben a fejezetben bemutatott háromfémű termékek aggregációját DLS mérésekkel tanulmányoztuk, amelyeket TEM felvételekkel egészítettünk ki. A DLS mérések elvégzése során a már korábban ismertetett mérési protokollt követtük, és megállapítottuk, hogy mindegyik háromfémű termék unimodális méreteloszlású aggregátumok voltak kimutathatók. Az aggregátumok hidrodinamikai átmérője méréseink szerint 160 és 400 nm közötti értéknek adódott és a részecskék PDI értéke 0,20 és 0,33 között változott (közepesen polidiszperz rendszer). Az XRD-ből kapott fázisösszetétel és a DLS-ből kapott hidrodinamikai átmérő, illetve PDI értékek között nem találtunk nyilvánvaló korrelációt. Néhány kiválasztott mintának felvettük a TEM képeit is (5.35 ábra), ami szépen mutatja a néhány tíz nm átmérőjű primer részecskék aggregációját néhány száz nm-es méretű nagyobb részecskékké.



5.35 ábra *Cu/Ni/Sn* háromfémű rendszerekre CTAB (5 w%), *n*-heptán (125 μ L) és PVP (5 w%) adalékanyagok jelenlétében kapott termékek TEM képei.

6. Összefoglalás

Doktori munkám során mechanokémiai módszerrel (RETSCH MM 400 rázómalomban) állítottunk elő réz, nikkel egyfémes valamint réz-ón (Cu/Sn) és nikkel-ón (Ni/Sn) kétfémes valamint réz-nikkel-ón (Cu/Ni/Sn) háromfémes nanorészecskéket.

Célunk elsősorban az volt, hogy feltérképezzük a szintézis során alkalmazott paraméterek, úgymint az őrlési frekvencia, az őrlési idő valamint az őrlés során használt adalékanyagok minőségének és mennyiségének hatását a képződő őrlemények minőségére. Különböző anyagvizsgálati kísérleti módszerekkel jellemeztük a termékek szerkezetét, morfológiáját, meghatároztuk a primer részecskék méretét valamint azok aggregációjának mértékét. Célunk az volt, hogy megállapítsuk az optimális kísérleti körülményeket, előre megjósolható méretű, összetételű és szerkezetű nanorészecskék előállítására. Az előállítási körülmények és az adalékanyagok hatását az egyfémes nanorészecskék esetében teszteltük a keletkező termékek katalitikus aktivitására is.

Egyfémes **Cu nanorészecskéket** rézpor száraz és nedves őrlésével szintetizáltunk. Első lépésként szárazon (adalékanyag alkalmazása nélkül) őrltünk rézport, állandó őrlési paraméterek mellett, úgy, hogy az őrlés frekvenciáját szisztematikusan változtattuk 3 és 21 Hz között. A termékek primer részecskemérete a frekvencia növelésével párhuzamosan csökkent. A csökkenés üteme 12 Hz-nél nagyobb frekvenciáknál már nem volt számottevő, ezért ezt választottuk további kísérleteinkhez optimális frekvenciának. Ilyen paraméterek mellett a kiindulási 37 nm-es primer részecskeméret két óra őrlés hatására ~14 nm-re csökkent. A röntgendiffraktogramokon a tiszta elemi rézre jellemző reflexiókat figyeltünk meg; más anyag (pl.: oxidok) jelenlétére utaló reflexiókat nem észleltünk.

A továbbiakban különböző adalékanyagokat, oleil-amint (OAm), etilén-glikolt (EG) és dimetil-szulfoxidot (DMSO) adtunk az őrlőni kívánt rézporhoz. Az őrlés paraméterei állandóak voltak, az adalékanyagok mennyiségét pedig szisztematikusan 1 és 200 μL között változtattuk. OAm és EG alkalmazása mellett azt tapasztaltuk, hogy az adalékanyagok mennyiségének növelésével a primer részecskeméret nőtt, tehát ezek az adalékanyagok az őrlés hatékonyságát csökkentik. DMSO hatására a primer részecskeméret maximumgörbe szerinti változását figyeltük meg. DMSO alkalmazása során már kimutatható mennyiségű Cu_2O keletkezését is megfigyelhettünk, legnagyobb mennyiségben (~1w%) a legnagyobb méretű primer részecskéket tartalmazó minta esetében képződött. Az őrlés minden esetben erősen aggregálódott, deformált részecskéket eredményezett. DLS mérések alapján a

legkisebb mértékű aggregációt a DMSO jelenlétében szintetizált minták esetében figyeltünk meg.

A katalitikus tesztreakciónak 1H-pirazol és jód-benzol Ullmann-reakcióját választottuk. Kimutattuk, hogy az őrlés minden esetben megnövelte a katalizátor hatékonyságát az őrlés nélküli rézporhoz viszonyítva. A legnagyobb aktivitást a DMSO jelenlétében őrlött mintáknál tapasztalhattuk, ennek kulcsa lehet a Cu_2O jelenléte is, hiszen a Cu(I) ionok kiemelt szerepet játszanak az Ullmann-reakcióban.

Ni nanorészecskék előállítása során megpróbáltuk ötvözni a kémiai redukciót az őrléssel, mégpedig oly módon, hogy $\text{Ni}(\text{OH})_2$ prekuzort állandó őrlési paraméterek mellett különböző ideig őrlöttük majd szárítottuk, így minden esetben 10 nm-nél kisebb primer részecskeméretű termékeket kaptunk. Ezután a prekuzorból hidrazinos redukcióval Ni nanorészecskéket állítottunk elő. A redukció során tiszta Ni nanorészecskék képződtek, számottevő oxidáció nem játszódott le. A Ni kristallitok mérete 16-19 nm közötti érték, ez jelentősen meghaladja a redukció előtti prekuzor részecskeméreteket. Ez arra utal, hogy a redukció nem közvetlenül a primer részecske felületén játszódik le, és jelentős szerepet játszik benne a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mechanokémiai kezelése következtében megnövekedett fajlagos felület.

A katalitikus aktivitást Suzuki-Miyaura kapcsolási reakcióban vizsgáltuk, amely azt igazolta, hogy a nikkelt-hidroxid-prekuzor mechanokémiai kezelése jelentős mértékben befolyásolja a kapott Ni nanorészecskék katalitikus aktivitását. A prekuzor minimális idejű, 5 percig végzett őrlése is jelentősen megnövelte a hozamot az őrletlen mintához képest. Az őrlési idő 10 percre történő növelése hatására elértük a maximális hozamot (90%). A katalitikus teljesítmény javulása valószínűleg az előőrlés során mechanikusan kiváltott kristályhibákkal hozható összefüggésbe, amelyek a kísérleti adataink tanúsága szerint valamilyen mértékben megmaradnak a hidrazinos redukciót követően is.

Kétfémes nanorészecskéket a megfelelő fémporok 1:1 mólarányú keverékének őrlésével állítottunk elő, állandó őrlési paraméterek mellett, nyolcféle adalékanyag jelenlétében, és az adalékanyagok mennyiségét szisztematikusan változtattuk.

A **Cu/Sn kétfémes rendszernél** alapvetően háromféle viselkedést tapasztaltunk. A NaCl és a heptán hatására az adalékanyag mennyiségétől függetlenül az általunk használt reaktánsarány-tartományban Cu_6Sn_5 ötvözet (η -bronz) képződését figyeltük meg, az XRD mérések alapján a kiindulási anyagok a termékben nem voltak kimutathatók. OAm és PEG alkalmazása esetén, azok mennyiségétől függetlenül az alkalmazott reakciókörülmények között kizárólag a két fém fizikai keveréke keletkezett. PVP, CTAB, SDS és EG jelenlétében

a rendszer viselkedése annyiban tért el az előzőektől, hogy ezeknél az adalékanyagoknál mind az ötvözet, mind a keverék képződését megfigyelhettük, de ezek aránya a kapott termékben szisztematikusan változott az adalékanyag mennyiségével.

Az XRD-ből kapott eredményeket a SEM-EDX mérések is alátámasztották. Az adalékanyagok a részecskék aggregációját is jelentősen befolyásolták. A kapott hidrodinamikai átmérők szilárd halmazállapotú adalékanyagok esetén a növekvő adalékanyag koncentrációval kismértékben csökkentek (NaCl, PVP, CTAB) vagy nem változtak a kísérleti hibát meghaladó mértékben (SDS). A szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú adalékanyagoknak a hatása sokkal markánsabb, OAm, PEG és EG esetében a hidrodinamikai átmérő a növekvő adalékanyagmennyiséggel jelentősen és szisztematikusan növekszik, a három poláris karakterű anyag tehát a részecskék aggregációjának kedvez. Ezzel ellentétben a heptán hatása, ugyanis a legkisebb méretű (illetve a legkisebb mértékben aggregálódott) és a leginkább monodiszperz (legkisebb polidiszperzitási indexszel rendelkező) részecskéket heptán adalékolásával volt lehetséges előállítani.

A **Ni/Sn kétfémes nanorészecskék** előállítása során a Cu/Sn rendszereknél alkalmazott kísérleti paraméterek változatlanul hagyása mellett szisztematikusan változtattuk a hozzáadott adalékanyagok mennyiségét a réz helyett Ni-port alkalmazva. Lényegét tekintve a Ni/Sn rendszereknél is háromféle, a Cu/Sn rendszerrel sok tekintetben azonos viselkedést figyeltünk meg.

Megállapítottuk, hogy az OAm adalékanyag hatása a Cu/Sn és Ni/Sn rendszerre gyakorlatilag teljes mértékben megegyezik. A Cu/Sn rendszerben PVP, CTAB, SDS és EG jelenlétében mind fizikai keverék, mind ötvözet jelenléte megfigyelhető volt. Nagyobb adalékanyag koncentrációknál a Ni és az Sn fizikai keverékét kaptuk, ugyanezt tapasztaltuk a Cu/Sn rendszerben azonos körülmények között. Ugyanakkor a legkisebb adalékanyag koncentráció mellett a tiszta fázisok reflexióitól jól megkülönböztethetően új, a JCPDS adatbázis alapján nem azonosítható reflexiók jelennek meg, amelyek az adalékanyag mennyiség növelésével fokozatosan eltűnnek.

Ha a porkeveréket heptán vagy NaCl jelenlétében őröltük, még a legkisebb alkalmazott adalékanyag koncentrációknál is a tiszta Sn-ra jellemző reflexiók teljes mértékben hiányoznak az őrölt minták diffraktogramjairól, és a tiszta Ni-re jellemző reflexiók is a kisebb 2θ értékek irányába tolódtak el. A Cu/Sn rendszereknél tapasztaltakra alapozva feltételeztük, hogy a Ni/Sn rendszerben is ötvözetképződés játszódik le. Azonban ebben a rendszerben az adalékanyag minőségétől és bizonyos esetekben a mennyiségétől függő

módon a Ni és az Sn fizikai keveréke és/vagy Ni_xSn_y ötvözetek változó összetételű keverékei képződnek.

A Cu/Ni/Sn háromfémű nanorészecskéket a kétfémű rendszerek tanulmányozása során szerzett tapasztalatokból kiindulva állítottunk elő mechanokémiai módszerrel. Az előállítások során a kétfémű nanoszerkezetek szintézisének használt őrlési paramétereket teljes mértékben változatlanul hagytuk, és mindegyik korábban is használt adalékanyagot kipróbáltunk. A tiszta fém fázisok a PEG és az OAm hatására a Cu/Ni/Sn háromfémű rendszerekben is elkülönültek maradnak az őrlés hatására, hasonlóan az ugyanezen adalékanyagok esetében a Cu/Sn és a Ni/Sn kétfémű rendszerekre megfigyelt viselkedéshez. SDS, EG, PVP és CTAB jelenlétében kapott háromfémű termékeknek az őrlés során Cu_6Sn_5 ötvözet, vagyis az η -bronz részleges képződését figyeltük meg, amelynek relatív mértéke függ az adalékanyag minőségétől, és az adott kísérleti körülmények között az η -bronz legintenzívebb reflexiója $\text{SDS} > \text{EG} > \text{PVP} > \text{CTAB}$ irányban növekszik. Az ötvözet képződésében részt nem vevő alkotók elemi állapotban, fizikai keverékként maradnak vissza a termékben. Ni/Sn kétfémű rendszerben megfigyelt Ni_xSn_y ötvözetek képződésére ezeknek az adalékanyagoknak a jelenlétében semmiféle jel nem mutatott.

NaCl és heptán jelenlétében kapott háromfémű termékekben a Sn és Cu gyakorlatilag teljes mértékben Cu_6Sn_5 -té, η -bronzzá alakultak át, a Ni különálló fázisként volt jelen a termékben. Az adott kísérleti körülmények között tehát a NaCl és az n-heptán az η -bronz preferált képződését eredményezi. Hasonló jelenség volt megfigyelhető az SDS, PVP, CTAB és EG esetében is, de ezek az adalékanyagok az alkalmazott körülmények között a Cu_6Sn_5 részleges képződéséhez vezettek.

Munkám során kiemelt figyelmet fordítottam a környezetvédelmi szempontokra. A nanoszerkezetek előállítására mechanokémiai módszert (őrlés) alkalmaztunk, amely egyszerűen kivitelezhető, szobahőmérsékleten és légköri nyomáson is nagy atomhatékonyságú, hulladékszegény, gyakorlatilag oldószermentes szintézismódszer. A heterogén katalízis környezetvédelmi szempontból előnyösebb, mint a homogén katalízis, ugyanis a heterogén katalízis során a katalizátor egyszerűen eltávolítható és többször is felhasználható és jóval kisebb az oldószerigénye.

7. Summary

The current PhD theses is concerned with the mechanochemical preparation of monometallic Cu and Ni, bimetallic Cu/Sn and Ni/Sn, and trimetallic Cu/Ni/Sn nanoparticles using a RETSCH MM 400 mixer mill.

During these studies, we attempted to gain information for the detailed understanding of the effect of instrumental parameters (milling frequency, milling time, quality and quantity of additives present in the milling jar) on the structure, morphology and aggregation of the nanoparticles obtained. The products were characterized by using a range of experimental methods, including XRD, SEM-EDX, TEM, DLS, FT-IR and BET specific surface area determination. With such data in hand, we aimed at determining the optimal experimental conditions for obtaining nanoparticles with predictable and tailored size, composition and structure, putting special emphasis on future catalytic applications. In some instances, the products obtained in the framework of the current study were employed in catalytic test reactions.

Monometallic Cu nanoparticles were synthesized *via* using dry and wet milling. Upon dry milling, Cu powder was treated using milling frequency between 3 and 21 Hz (keeping the other instrumental settings constant). It was established, that the primary particles were of pure Cu (no oxidation could be observed, and their diameter gradually decreased with the increasing frequency up to 12 Hz, from 37 nm to 14 nm. At frequencies higher than this, it remained practically constant. For the further syntheses, 12 Hz frequency was employed.

During the wet milling experiments, the Cu powder was milled in the presence of various additives, *i.e.*, oleylamine (OAm), ethylene glycol (EG) and DMSO, the amounts of which were systematically changed between 1 and 200 μ L. For the OAm and EG additives, it was shown that the primary particle size of the nanoparticles systematically increased with the increasing additive dose indicating that these two additives decrease the efficiency of milling. For DMSO containing samples, however, we found that the primary particle size went through a maximum with the increasing additive concentration. In the presence of DMSO, significant fraction of the metal was oxidized to Cu₂O (amounting to *ca.* 1 %w/w). In all cases, milling resulted in deformed and aggregated particles. DLS measurements attested that the smallest extent of aggregation took place for the specimens synthesized in the presence of DMSO.

During the catalytic test experiments, the Ullmann type reaction between 1H-pyrazol and iodobenzene was performed. It was shown that even the mildest milling intervention

resulted in a significant increase in the catalytic performance of the Cu catalysts relative to the untreated sample. The Cu powder synthesized in the presence of DMSO and containing the largest amount of Cu₂O displayed the best catalytic performance. This demonstrates that Cu(I) ions play decisive role in the catalytic processes taking place in the Ullmann reaction.

During the synthesis of **monometallic Ni nanoparticles** an attempt was made to combine chemical reduction and mechanochemical treatment. First, Ni(OH)₂ precursor was prepared and milled in a ball mill for various durations. This way, in all cases Ni(OH)₂ nanoparticles with a diameter of *cca.* 10 nm were obtained. The precursor was reduced by using hydrazine, resulting in pure (contaminant and oxide free) Ni nanoparticles as attested by XRD measurements. Surprisingly, the primary Ni particles obtained this way were found to have diameters between 16 and 19 nm, *i.e.*, larger than those of the precursor. This indicates that the reduction step did not take place on the surface of the precursor and was affected by the fact that the specific surface area of the precursor nanoparticles increased as a result of the mechanochemical treatment.

The catalytic performance of the metallic Ni nanoparticles was tested in the Suzuki-Miyaura coupling reaction. These experiments proved that the mechanochemical pretreatment of the precursor affected the catalytic activity of the catalyst. Even the shortest mechanochemical treatment significantly increased the catalytic activity relative to that of the untreated precursor. The maximum efficiency was found for the sample obtained from a precursor pretreated for 10 min. It was hypothesized that the improvement of the catalytic performance was associated with the crystal vacancies generated in the precursor during the mechanical treatment. Our experimental observations attested that these vacancies were to some extent transmitted to the pure Ni during the reduction step with hydrazine.

Bimetallic nanopowders were prepared *via* mechanochemical treatment of the 1:1 mixture of the two constituent metals using the milling parameters optimized for the monometallic particles and in presence of eight additives, *i.e.*, OAm, EG, polyethylene glycol (PEG), sodium dodecyl sulphate (SDS), polyvinylpyrrolidone (PVP), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), heptane and NaCl.

Cu/Sn bimetallic nanoparticles obtained this way showed three different patterns. In the presence of NaCl and n-heptane, the exclusive formation of the alloy Cu₆Sn₅ (η -bronze) was observed; the extent of formation was found to be independent of the amount of the additive, and the unreacted starting materials were not observed on the XRD patterns. As the other extreme, in the presence of OAm and PEG, the formation of the physical mixture of the two milled metals was detected. In systems containing PVP, CTAB, SDS and

EG, the formation of the η -bronze was observed but the reaction mixture contained some significant amounts of the starting metals. The ratio between the unreacted metals and that of η -bronze was found to vary systematically with the amount of the additive.

These observations obtained from the XRD patterns were corroborated by SEM-EDX measurements. The additives used during the synthesis play crucial role in the aggregation of the nanoparticles. For solid additives, the obtained hydrodynamic diameters slightly decreased with the increasing additive concentration (NaCl, PVP, CTAB) or was found to be independent of it (SDS). Additives, which are liquid under ambient conditions, exert much more profound effect on the aggregation. For the three polar liquids, OAm, PEG and EG they were, the hydrodynamic diameters were found to increase systematically with the increasing additive concentrations. The effect of the apolar heptane was just the opposite. The smallest and most monodispersed particles were observed at the highest n-heptane dose.

Bimetallic Ni/Sn nanoparticles were synthesized in the same way as the Cu/Sn nanoparticles: the same additives were used in various concentrations, but Ni was applied instead of Cu. The Ni/Sn system displayed three different types of pattern, which were similar to those observed for the Cu/Sn bimetallic system in several ways.

For instance, in the presence of OAm, the effect found for the Ni/Sn system was the same as the one for the Cu/Sn system. For the Cu/Sn system, in the presence of PVP, CTAB, SDS and EG, the mixture of one particular type of alloy (η -bronze) and the starting materials was observed. For the Ni/Sn system, at the highest additive concentrations, we obtained the physical mixture of the two metals in the presence of these additives; identical pattern was seen for the Cu/Sn systems. However, at smaller additive concentrations, new and unidentified reflections appeared on the XRD patterns.

When the powder mixture was milled in presence of NaCl or n-heptane, the reflections characteristic to Sn disappeared fully, and those of the pure Ni were shifted towards the lower reflection angles. It was hypothesized that (similarly to the Cu/Sn system) alloy or more probably alloys were formed in this system too. However, in these systems and under the experimental conditions used in our studies, the mixture of various Ni_xSn_y alloys were formed.

Cu/Ni/Sn trimetallic nanoparticles were synthesized mechanochemically on the basis of the observations and experimental findings obtained during the synthesis and characterization of the bimetallic nanoparticles. The instrumental parameters were kept at the previously optimized values, and all the additives used previously were tested. In the presence of PEG and OAm, we obtained the physical mixture of the three constituent metals.

Therefore, the behavior of the three-component system was identical to those obtained for the two bimetallic ones. For the products obtained in the presence of SDS, EG, PVP and CTAB, the partial formation of η -bronze was observed, the reflections of the unreacted reactants were observed on the XRD patterns. The relative extent of formation of the η -bronze decreased in the order of $\text{SDS} > \text{EG} > \text{PVP} > \text{CTAB}$, based on the most intense reflection of the alloy. In the presence of these (or any other) additives, the formation of the Ni_xSn_y alloys was not observed.

In the presence of NaCl and heptane, the Cu and Sn contents of the three-component powder turned exclusively to Cu_6Sn_5 leaving behind the Ni as a separate phase in the product. Under the experimental conditions employed, the preferred and exclusive formation of the Cu_6Sn_5 (η -bronze) was observed even in these three-component mixtures. A similar phenomenon was seen in the presence of SDS, EG, PVP and CTAB, but these additives resulted in the partial formation of the η -bronze under the particular experimental conditions used during these syntheses.

During my PhD studies, particular emphasis was placed on various aspects associated with environmental protection. Mechanochemical method (milling) was used for the preparation of nanostructures, which is simple, is of high atom economy even at ambient temperature and pressure, and is practically solvent free. Bearing in mind the principles of environmental protection, the heterogeneous catalysis is more favourable than the homogeneous one. During heterogeneous catalysis, the catalyst can readily be removed from the reaction mixture, recyclable and consumes significantly less solvent.

8. Irodalomjegyzék

- [1] P.R. Feynman, *Engineering and Science*, 1960, **23**, 22–36.
- [2] N. Taniguchi, *Proceeding Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering*, 1974, 18–23.
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, *IBM Journal of Research and Development*, 1986, **30**, 279–293.
- [4] M.F. Hochella, D.M. Aruguete, B. Kim, A.S. Madden, In H. Guo and A. Barnard editors, *Nature's nanostructures*, Victoria (Australia), Pan Stanford Publishing, 2012.
- [5] W.D. van Dijk, S. Gopal, P.T. Scheepers, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, **399**, 3573–3578.
- [6] M. Debia, C. Beaudry, S. Weichenthal, R. Tardif, A. Dufresne, *Etudes et recherches substances chimiques et agents biologiques*. Montreal (QC, Canada), 2012.
- [7] B. Karn, T. Kuiken, M. Otto, *Environ. Health Perspect.*, 2009, **117**, 1813–1831.
- [8] I. Linkov, F.K. Satterstrom, J.C.J. Monica, S. Foss, *Nanotechnol. Law Bus.*, 2009, **6**, 203–206.
- [9] M. McCullya, M. Sánchez-Navarroa, M. Teixidóa, E. Giralta, *Curr.Pharm. Des.*, 2018, **24**, 1366–1376.
- [10] V. Pareek, A. Bhargava, R. Gupta, N. Jain, J. Panwar, *Adv. Sci. Eng. Med.* 2017, **9**, 527–544.
- [11] T.A.J. Kuhlbusch, C. Asbach, H. Fissan, D. Gohler, M. Stintz, *Part Fibre Toxicol.*, 2011, **8**, 1–18.
- [12] H.R. El-Seedi, R.M. El-Shabasy, S.A.M. Khalifa, A. Saeed, A. Shah, R. Shah, F.J. Iftikhar, M.M. AbdelDaim, A. Omri, N.H. Hajrahand, J.S. M. Sabir, X. Zou, M.F. Halabi, W. Sarhann, W. Guo, *RSC Advances*, 2019, **9**, 24539–24559.
- [13] B.Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 353–389.
- [14] M.I. Din, A. Rani, *Int. J. Anal. Chem.*, 2016, **4**, 1–14.
- [15] D. Vollath, F.D. Fischer, D. Holec, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2018, **9**, 2265–2276.
- [16] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1343–1348.
- [17] D. Moura, M.T. Souza, L. Liverani, G. Rella, G.M. Luz, J.F. Mano, A.R. Boccaccini, *Mater. Sci. Eng. C*, 2017, **76**, 224–232.
- [18] P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 163–174.
- [19] K. Banerjee, S. Das, P. Choudhury, S. Ghosh, R. Baral, S.K. Choudhuri, *Chemotherapy*, 2017, **62**, 279–289.
- [20] L. Balogh, S.S. Nigavekar, B.M. Nair, W. Lesniak, C. Zhang, L.Y. Sung, M. S.T. Kariapper, A. El-wahri, M. Llanes, B. Bolton, F. Mamou, W. Tan, A. Hutson, L. Minc, M.K. Khan, *Nanomed-Nanotechnol.*, 2007, **3**, 281–298.

- [21] O.C. Farokhzad, R. Langer, *ACS Nano*, 2009, **3**, 16–20.
- [22] S. Polarz, A. Roy, M. Merz, S. Halm, D. Schröder, L. Schneider, G. Bacher, F.E. Kruis, M. Driess, *Small*, 2005, **1**, 540–552.
- [23] D-H. Chen, X-R. He, *Mater. Res. Bull.*, 2001, **36**, 1369–1377.
- [24] S.H. Wu, D. H. Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **273**, 165–169.
- [25] L. Lisiecki, F. Billoudet, P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 4160–4166.
- [26] H. Zhu, C. Zhang, Y. Yin, *Nanotechnology*, 2005, **16**, 3070–3083.
- [27] T.D. Dang, T.T. Le, E. Fribourg-Blanc, M.C. Dang, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 2011, **2**, 015009–6.
- [28] B. Liu, H.C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4430–4431.
- [29] Z. Ying, J. Shengming, Q. Guanzhou, Y. Min, *Mater. Sci. Eng. B*, 2005, **122**, 222–225.
- [30] K.J. Carroll, J.U. Reveles, M.D. Shultz, S.N. Khanna, E.E. Carpenter, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 2656–2664.
- [31] D.E. Zhang, X.M. Ni, Z.P. Yang, H.G. Zheng, *Mater. Lett.*, 2005, **59**, 2011–2014.
- [32] M. Sastry, A. Ahmad, M.I. Khan, R. Kumar, *Curr. Sci.*, 2003, **85**, 162–170.
- [33] P. Mohanpuria, K.N. Rana, S.K. Yadav, *J. Nanopart. Res.*, 2008, **10**, 507–517.
- [34] T. Tsuzuki, P.G. McCormick, *J. Mater. Sci.*, 2004, **39**, 5143–5146.
- [35] Q.S. Song, C.H. Chiu, S.L.I. Chan, *J. Appl. Electrochem.*, 2005, **36**, 97–103.
- [36] T.P. Yadav, R.M. Yadav, D.P. Singh, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2012, **2**, 22–48.
- [37] S. Amoroso, G. Ausanio, C. de Lisio, V. Iannotti, M. Vitiello, X. Wang, L. Lanotte, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **247**, 71–75.
- [38] S.G. Pandya, D. Shafer, M.E. Kordesch, *Vacuum*, 2015, **114**, 124–129.
- [39] C.E. Cross, J.C. Hemminger, R.M. Penner, *Langmuir*, 2007, **23**, 10372–10379.
- [40] S. Veintemillas-Verdaguer, M.P. Morales, C.J. Serna, *Mater. Lett.*, 1998, **35**, 227–231.
- [41] W. Y. Teoh, R. Amal and L. Madler, *Nanoscale*, **2010**, **2**, 1324–1347.
- [42] R. Das, S.S. Nath, R. Bhattacharjee, *J. Lumin.*, 2011, **131**, 2703–2706.
- [43] M. Singh, I. Sinha, M. Premkumar, A.K. Singh, R.K. Mandal, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2010, **359**, 88–94.
- [44] J. Hambrock, R. Becker, A. Birkner, J. Weib, R.A. Fischer, *Chem. Commun.*, 2002, **1**, 68–69.
- [45] S-Y. Xie, Z-J. Ma, C-F. Wang, S-C. Lin, Z-Y. Jiang, R-B. Huang, L-S. Zheng, *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**, 3743–3747.
- [46] L. Gou, C.J. Murphy, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 231–234.

- [47] I. Pastoriza-Santos, A. Sánchez-Iglesias, B. Rodríguez-González, L.M. Liz-Marzán, *Small*, 2009, **5**, 440–443.
- [48] A.M. Harris, G.B. Schaffer, N.W. Page, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1993, **12**, 1103–1104.
- [49] D. Reyter, G. Chamoulaud, D. Bélanger, L. Roué, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **596**, 13–24.
- [50] H. Zuhailawati, R. Othman, B.D. Long, M. Umemoto, *J. Alloys Compd.*, 2008, **464**, 185–189.
- [51] C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli, *Prog. Mater. Sci.*, 2013, **58**, 383–502.
- [52] H. Zuhailawati, Y. Mahani, *J. Alloys Compd.*, 2009, **476**, 142–146.
- [53] N.N. Hoover, B.J. Auten, B.D. Chandler, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 8606–8612.
- [54] Y. Niu, R.M. Crooks, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3463–3467.
- [55] J.A. Eastman, S.U.S. Choi, S. Li, W. Yu, L.J. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**, 718–720.
- [56] J. Aguilhon, C. Boissière, O. Durupthy, C. Thomazeau, C. Sanchez, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2010, **175**, 521–524.
- [57] W.J. Stark, P.R. Stoessel, W. Wohlleben, A. Hafner, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 5793–5805.
- [58] J. Zhang, Q. Christopher, Q. Lang, *Mater. Lett.*, 2008, **62**, 1521–1524.
- [59] S. Ayyappan, G.N. Subbanna, R.S. Gopalan, C.N.R. Rao, *Solid State Ion.*, 1996, **84**, 271–281.
- [60] T.O. Ely, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Verelst, M. Respaud, J.M. Broto, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 526–529.
- [61] N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M.J. Casanove, C. Amiens, B. Chaudert, *Nano Lett.*, 2001, **1**, 565–568.
- [62] Ch. Damle, M. Sastry, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1860–1864.
- [63] D-H. Chen, S.H. Hsieh, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 2412–2415.
- [64] D-H. Chen, S-H. Wu, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1354–1360.
- [65] Z.G. Wu, M. Munoz, O. Montero, *Adv. Powder Technol.*, 2010, **21**, 165–168.
- [66] K.D. Gilroy, A. Ruditskiy, H.C. Peng, D. Qin, Y. Xia, *Chemical Reviews*, 2016, **116**, 10414–10472.
- [67] Y-W. Zhang (Ed.) *Bimetallic Nanostructures: Shape-Controlled Synthesis for Catalysis, Plasmonics, and Sensing Applications*, First Edition, John Wiley & Sons Ltd. 2018.
- [68] R.G. Chaudhuri, S. Paria, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 2373–2433.

- [69] S.E. Habas, H. Lee, V. Radmilovic, G. Somorjai, P. Yang, *Nature Materials*, 2007, **6**, 692–697.
- [70] M. Mayer, L. Scarabelli, K. March, T. Altantzis, M. Tebbe, M. Kociak, S. Bals, F.J.G. de Abajo, A. Fery, L.M. Liz-Marzan, *Nano Letters*, 2015, **15**, 5427–5437.
- [71] D. Wang, Y. Li, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 1044–1060.
- [72] T. Hu, H. Chen, C. Wang, M. Huang, F. Zhao, *Surface and Coatings Technology*, 2017, **319**, 230–240.
- [73] E.H. Saarivirta, T. Tiainen, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **191**, 106–117.
- [74] G. Vourlias, N. Pistofidis, G. Stergioudis, E.K. Polychroniadis, *J. Alloys Compd.*, 2006, **416**, 183–187.
- [75] W.E. Hoare, E.S. Hedges, B.T.K. Barry, *The Technology of Tinsplate*, Edward Arnold Publishers Ltd., London, 1965.
- [76] R.M. Burns, W.W. Bradley, *Protective Coatings for Metals*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1967.
- [77] Y.C. Ju, S.W. Xie, *Lubr. Eng.*, 2002, **4**, 51–56.
- [78] J. Görlich, G. Schmitz, K.N. Tu, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 053106–3.
- [79] I. Amadei, S. Panero, B. Scrosati, G. Cocco, L. Schiffini, *J. Power Sources*, 2005, **143**, 227–230.
- [80] J-H. Ahn, Y-J. Kim, G. Wang, M. Lindsay, H.K. Liu, S. Dou, *Alloy. Mater. Trans.*, 2002, **43**, 63–66.
- [81] H-Y. Lee, S-W. Jang, S-M. Lee, H-K. Baik, *J. Power Sources*, 2002, **112**, 8–12.
- [82] K.K.D. Ehinon, S. Naille, R. Dedryvere, P-E. Lippens, J-C. Jumas, D. Gonbeau, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 5388–5398.
- [83] S. Naille, C.M. Ionica-Bousquet, F. Robert, F. Morato, P-E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, *J. Power Sources*, 2007, **174**, 1091–1094.
- [84] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, *Prog. Mater. Sci.*, 2006, **51**, 427–556.
- [85] T-D. Nguyen, T-O. Do, In: *Size- and Shape Controlled Synthesis of Monodisperse Metal Oxide and Mixed Oxide Nanocrystals*, ed. by Y. Masuda, 2011, 55–84.
- [86] (a) B. Rodriguez, A. Bruckmann, T. Rantanen, C. Bolm, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 2213–2233; (b) M.A.P. Martins, C. P. Frizzo, D.N. Moreira, L. Buriol, P. Machado, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 4140–4182.
- [87] G.A. Bowmaker, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 334–348.
- [88] L. Takacs, *J. Met.*, 2000, **52**, 12–13.
- [89] (a) M. Faraday, *Q. J. Sci., Lit., Arts*, 1820, **8**, 374–376; (b) L. Takacs, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2007, **90**, 81–84.

- [90] M.C. Lea, *Br. J. Photogr.*, 1866, **13**, 84–87.
- [91] M.C. Lea, *Am. J. Sci.*, 1893, **46**, 413–420.
- [92] G. Heinicke, *Tribochemistry*, Akademie Verlag, Berlin, 1984, 1–495.
- [93] (a) S.L. James, C.J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friscic, F. Grepioni, K.D.M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A.G. Orpen, I.P. Parkin, W.C. Shearouse, J.W. Steed, D.C. Waddelli, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 413–447; (b) P. Balaž, M. Achimovičova, M. Balaž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J.M. Criado, F. Delogu, E. Dutkova, E. Gaffet, F.J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskii, K. Wieczorek-Ciurowa, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 7571–7637.
- [94] (a) A.L. Garay, A. Pichon, S.L. James, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 846–855; (b) V. Šepelak, A. Düvel, M. Wilkening, K.D. Becker, P. Heitjans, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 7507–7520.
- [95] (a) A. Pichon and S.L. James, *Cryst. Eng. Comm.*, 2008, **10**, 1839–1847; (b) W. Yuan, T. Friscic, D. Apperley, S.L. James, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 3916–9; (c) T. Friscic, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 3493–3510.
- [96] J. Huot, D.B. Ravnsbæk, J. Zhang, F. Cuevas, M. Latroche, T.R. Jensen, *Prog. Mater. Sci.*, 2013, **58**, 30–75.
- [97] (a) B. Kubias, M.J.G. Fait, R. Schlögl, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, ed. G. Ertl, H. Knozinger, F. Schüth and J. Weitkamp, WileyVCH, 2008, 571–583; (b) K. Ralphs, C. Hardacre, S.L. James, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 7701–7718.
- [98] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the ‘‘Gold Book’’). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997. Online version (2019-) created by S.J. Chalk, ISBN 0-9678550-9-8, <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [99] M.K. Beyer, H. Clausen-Schaumann, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2921–2948.
- [100] J.S. Benjamin, *Metal. Trans.*, 1970, **1**, 2943–2951.
- [101] J.S. Benjamin, *Sci. Amer.*, 1976, **234**, 40–49.
- [102] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.*, 2001, **46**, 1–184.
- [103] B.S. Murty, S. Ranganathan, *Int. Mater. Rev.*, 1998, **43**, 101–141.
- [104] H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu, W.L. Johnson, *Met. Trans. A*, 1990, **21**, 2333–2343.
- [105] K. Wu, D. Su, J. Liu, R. Saha, J-P. Wang, *Nanotechnology*, 2019, **30**, 502003–48.
- [106] M. Rhodes, *Introduction to Particle Technology*, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
- [107] R. Schnatz, *International Journal of Mineral Processing*, 2004, **74**, S55–S63.
- [108] R. Schnatz, O. Knobloch, *Zkg International*, 2000, **53**, 438–447.
- [109] A. Calka, D. Wexler, *Nature*, 2002, **419**, 147–151.

- [110] P. Balaž, *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*. Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [111] B.S. Murty, S. Ranganathan, *International Materials Review*, 1998, **43**, 101–143.
- [112] A.Z. Juhasz, L. Opoczky, *Mechanical Activation of Minerals by Grinding: Pulverizing and Morphology of Particles*. Ellis Horwood, Chichester, 1990.
- [113] G. Huttig, In: G.M. Schwab (Ed.) *Handbook of Catalysis*. Springer Verlag, 1943, **4**, 318–577.
- [114] T. Tanaka, *Staub*, 1958, **18**, 157–168.
- [115] G. Jimbo, Q.Q. Zhao, T. Yokoyana, Y. Taniyana, In: *Proc. II. World Congress Particle Technology, Society of Powder Technology*, 1990, 305–312.
- [116] A. Smekal, *Zeitschrift für Physik*, 1936, **103**, 495–525.
- [117] L. Opoczky, *Powder Technology*, 1977, **17**, 1–7.
- [118] B. Beke, In: K. Iinoya, J.K. Beddow and G. Gimbo (Eds.) *Proc. Int. Symp. on Powder Technology*, Kyoto, 1981, 373–379.
- [119] J.T.G. Overbeeck, *Colloidal Dispersions*, Royal Society of Chemistry, London, 1981.
- [120] J. Dutta, H. Hofmann, In: H.S. Salva: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 2004, **9**, 617–640.
- [121] M.P. Pileni, *Nature Materials*, 2003, **2**, 145–150.
- [122] K.J. Edler, *Philos Trans A Math Phys Eng Sci.*, 2004, **362**, 2635–2651.
- [123] M.J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004.
- [124] J.A. Lewis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**, 2341–2359.
- [125] D. Guérard, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2008, **18**, 225–230.
- [126] L. Lu, M.O. Lai, *Mechanical Alloying*, Kluwer Academic, Publishers, Boston, 1998.
- [127] V.M. Chakka, B. Altunçevahir, Z.Q. Jin, Y. Li, J.P. Liua, *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**, 08e912–3.
- [128] L. Zheng, B. Cui, L. Zhao, W. Li, G.C. Hadjipanayis, *J. Alloys Compd.*, 2012, **539**, 69–73.
- [129] C.A. Crouse, E. Michel, Y. Shen, S.J. Knutson, B.K. Hardenstein. J.E. Spowart, S.O. Leontsev, S.L. Semiatin, J. Horwath, Z. Turgut, M.S. Lucas, *J. Appl. Phys.*, 2012, **111**, 07A724–3.
- [130] J.Z. Colin, C. Harris , P.Somasundaran, *Powder Technol.*, 1997, **91**, 173–179.
- [131] L.J. Deiner, M.A. Rottmayer, B.C. Eigenbrodt, *J. Adv. Ceram.*, 2015, **4**, 142–151.
- [132] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, 1998.

- [133] M.P. Pileni, *Langmuir*, 1997, **13**, 3266–3276.
- [134] X. Fu, Y. Wang, N. Wu, L. Gui, Y. Tang, *Langmuir*, 2002, **18**, 4619–4620.
- [135] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *Chem. Lett.*, 1978, 545–548.
- [136] N. Toshima, M. Kuriyama, Y. Yamada, H. Hirai, *Chem. Lett.*, 1981, 793–796.
- [137] H. Hirai, H. Chawanya, N. Toshima, *Reactive Polym.*, 1985, **3**, 127–141.
- [138] A. Galloa, T. Tsoncheva, M. Marelli, M. Mihaylov, M. Dimitrov, V. Dal Santo, K. Hadjiivanov, *Appl. Catal. B*, 2012, **126**, 161–171.
- [139] F. Alonso, Y. Moglie, G. Radivoy, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 2516–2528.
- [140] S.D. Senanayake, D. Stacchiola, J.A. Rodriguez, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 1702–1711.
- [141] S.Y. Shan, V. Petkov, L.F. Yang, D. Mott, B.N. Wanjala, F. Cai, B.H. Chen, J. Luo, C. J. Zhong, *ACS Catal.*, 2013, **3**, 3075–3085.
- [142] A.K. Singh, Q. Xu, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 652–676.
- [143] M. Subhramannia, V.K. Pillai, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 5858–5870.
- [144] J. Yin, S.Y. Shan, L.F. Yang, D. Mott, O. Malis, V. Petkov, F. Cai, M.S. Ng, J. Luo, B.H. Chen, M. Engelhard, C.J. Zhong, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 4662–4674.
- [145] D. Mott, J. Galkowski, L.Y. Wang, J. Luo, C.J. Zhong, *Langmuir*, 2007, **23**, 5740–5745.
- [146] S. Shan, V. Petkov, L.F. Yang, J. Luo, P. Joseph, D. Mayzel, B. Prasai, L. Wang, M. Engelhard, C.J. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 7140–7151.
- [147] G. Clavé, C. Garel, C. Poullain, B-L. Renard, T.K. Olszewski, B. Lange, M. Shutcha, M-P. Faucon, C. Grison, *RSC. Adv.*, 2016, **6**, 59550–59564.
- [148] C. Sambiagio, S.P. Marsden, A.J. Blacker, P.C. McGowan, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 3525–3550.
- [149] C. Amatore, A. Jutand, *Organometallics*, 1988, **7**, 2203–2214.
- [150] Á. Molnár, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2251–2320.
- [151] I. Goldberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1906, **39**, 1691–1692.
- [152] I.P. Beletskaya, A.V. Cheprakov, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 2337–2364.
- [153] S.V. Ley, A.W. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 5400–5449.
- [154] K. Kunz, U. Scholz, D. Ganzer, *Synlett*, 2003, 2428–2439.
- [155] J.-P. Finet, A.Y. Fedorov, S. Combes, G. Boyer, *Curr. Org. Chem.*, 2002, **6**, 597–626.
- [156] F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 3096–3099.
- [157] G. Evano, N. Blanchard, M. Toumi, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 3054–3131.

- [158] D. Ma, Q. Cai, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 1450–1460.
- [159] F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 6954–6971.
- [160] A. Klapars, J.C. Antilla, X. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 7727–7729.
- [161] S. Fustero, M. Sànchez-Rosellò, P. Barrio, A. Simòn-Fuentes, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 6984–7034.
- [162] H-J. Cristau, P.P. Cellier, J-F. Spindler, M. Taillefer, *Chem. Eur. J.* 2004, **10**, 5607–5622.
- [163] E. Sperotto, G.P.M. van Klink, G. van Koten, J. G. de Vries, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 10338–10351.
- [164] N. Miyaura, *Top. Curr. Chem.*, 2002, **219**, 11–59.
- [165] G.M. Scheuermann, L. Rumi, P. Steurer, W. Bannwarth, R. Mülhaupt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8262–8270.
- [166] F-S. Han, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 5270–5298.
- [167] V. Percec, J-Y. Bae, D.H. Hill, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 1060–1065.
- [168] J. Park, E. Kang, S.U. Son, H.M. Park, M.K. Lee, J. Kim, K.W. Kim, H-J. Noh, J-H. Park, C.J. Bae, J.G. Park, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 429–434.
- [169] Papp A., *Doktori értekezés*, Szegedi Tudományegyetem, Szeged, 2010, 21–29.
- [170] B. Madavali, J-H. Lee, J.K. Lee, K.Y. Cho, S. Challapalli, S-J. Hong, *Powder Technol.*, 2014, **256**, 251–256.
- [171] C. Borchers, C. Garve, M. Tiegel, M. Deutges, A. Herz, K. Edalati, R. Kirchheim, *Acta Mater.*, 2015, **97**, 207–215.
- [172] M. Ullah, Md. E. Ali, S.B.A. Hamid, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2014, **37**, 1–14.
- [173] C.R. Hubbard, E.H. Evans, D.K. Smith, *J. Appl. Crystallogr.*, 1976, **9**, 169–174.
- [174] Z.N. Siddiqui, F. Farooq, T.N.M. Musthafa, A. Ahmad, A.U. Khan, *J. Saudi Chem. Soc.*, 2013, **17**, 237–243.
- [175] S.U. Son, I.K. Park, J. Park, T. Hyeon, *Chem. Commun.*, 2004, **7**, 778–779.
- [176] A.A. Ádám, M. Szabados, Á. Polyákovics, K. Musza, Z. Kónya, Á. Kukovecz, P. Sipos, I. Pálinkó, *J. Nanosci. Nanotechn.*, 2019, **19**, 453–458.
- [177] T. Ungár, G. Tichy, J. Gubicza, R.J. Hellmig, *Powder Diffr.*, 2005, **20**, 366–375.
- [178] Q.S. Song, C.H. Chiu, S.L.I. Chan, *J. Appl. Electrochem.*, 2006, **36**, 97–103.
- [179] Z. Xu, J. Yu, G. Liu, B. Cheng, P. Zhou, X. Li, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 10190–10197.
- [180] A.M. Elshahawy, K.H. Ho, Y. Hu, Z. Fan, Y.W.B. Hsu, C. Guan, Q. Ke, J. Wang, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 3256–3264.

- [181] S. Vilminot, M. Richard-Plouet, G. Andre, D. Swierczynski, F. Bourée-Vigneron, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6859–6867.
- [182] Y. Wang, S. Luo, Z. Wang, Y. Fu, *Appl. Clay. Sci.*, 2013, **80-81**, 334–339.
- [183] L. Xia, X. Hu, X. Kang, H. Zhao, M. Sun, X. Cihen, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2010, **367**, 96–101.
- [184] E. Kowalska, M. Janczarek, L. Rosa, S. Juodkazis, B. Ohtani, *Catal. Today*, 2014, **230**, 131–7.
- [185] Y. Wei, Z. Zhao, J. Liu, S. Liu, C. Xu, A. Duan, *J. Catal.*, 2014, **317**, 62–74.
- [186] Y. Mizukoshi, K. Sato, T.J. Konno, N. Masahashi, *Appl. Catal. Environ.*, 2010, **94**, 248–53.
- [187] C. Xu, S. De, A.M. Balu, M. Ojeda, R. Luque, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 6698–6713.
- [188] S. Pithakratanayothin, R. Tongsri, T. Chaisuwan, S. Wongkasemjit, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7**, 5413–5421.
- [189] P. Raveendran, J. Fu, S.L. Wallen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 13940–13941.
- [190] M. Achimovičova, E. Godočikova, P. Balaž, J. Kovač, A. Satka, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2008, **18**, 216–220.
- [191] H.M. Deng, J. Ding, Y. Shi, X.Y. Liu, J. Wang, *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**, 3273–3276.
- [192] N. Toshima, *Macromol. Symp.*, 2008, **270**, 27–39.
- [193] J-G. Mattei, P. Grammatikopoulos, J. Zhao, V. Singh, J. Vernieres, S. Steinhauer, A. Porkovich, E. Danielson, K. Nordlund, F. Djurabekova, M. Sowwan, *Chem. Mater.*, 2019, **31**, 2151–2163.
- [194] A. Ezeta-Mejía, J.M. Mora-Hernández, J.M. Hallen-López, E.M. Arce-Estrada, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, **8**, 2044–2055.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Pálinkó István egyetemi tanárnak munkám során nyújtott segítségéért és tanácsaiért, szakmai és emberi támogatásáért.

Köszönöm a Szerves Kémiai Tanszék dolgozóinak a barátságos légkört, és a legkülönbébb segítséget, tanácsokat, beszélgetéseket. Köszönöm Pásztor Tibor és Lantos Szilvia szakdolgozóim munkáját.

Szeretném megköszönni az Anyag és Oldatszerkezeti Kutatócsoport (MASOST) valamennyi tagjának, hogy segítségük mellett mindig sikerült megoldani a felmerülő problémákat, és akik munkám során értékes tanácsokkal láttak el, valamint köszönöm a sok humort, a sok-sok vidám percet, amellyel mindig sikerült szebbé varázsolni a hétköznapiakat.

Köszönetemet szeretném kifejezni a NANOMASOST oszlopos tagjainak. Marcinak köszönöm a sok-sok ötletet, ami mindig lendített a dolgokon, és a sok segítséget, amivel jelentősen hozzájárult a munkám sikeréhez. Adélnak köszönöm a tanácsokat, a szakmai és egyéb rendkívül fontos diszkurzusokat valamint, hogy segített visszazökkenni a laboratóriumi munkába.

Köszönöm szobatársaimnak, Zitának és Eszternek a nyugodt, vidám légkört, amelyben öröm volt dolgozni (is).

És mindig a végére kerül, de elsősorban köszönettel tartozom családom minden tagjának a sok támogatásért, biztatásért. Hálásan köszönöm férjemnek, Palinak a sok szakmai segítséget, támogatást, türelmet, lelkiizést, amivel végigkísérte ezt a négy évet. Külön köszönöm legkisebb gyermekeimnek, a két asszisztensemnek, Palinak és Rozinak, hogy türelmesen viselték, hogy Anya már megint a „manóreszecskekkel” foglalkozik és nem velük. Nélkületek nem ment volna!!!☺ Köszönöm!